



**Joana Rita Cruz
Oliveira**

**Remoção de mercúrio(II) de soluções aquosas
utilizando cortiça**



**Joana Rita Cruz
Oliveira**

**Remoção de mercúrio(II) de soluções aquosas
utilizando cortiça**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química na especialidade de Química Analítica e Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Cláudia Maria Batista Lopes, Pós-Doc do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Investigador principal da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutora Cláudia Maria Batista Lopes

Pós-Doc do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço em especial, à minha orientadora, Doutora Cláudia Lopes, pelos seus ensinamentos, apoio, orientação e amizade, bem como toda a sua vontade e disponibilidade de ajuda manifestada ao longo de todo o trabalho.

À Professora Doutora Eduarda Pereira, minha coorientadora, pela orientação, dedicação e confiança prestadas durante a realização deste trabalho.

A todos os colegas do grupo de Química Analítica e Ambiental, agradeço a boa disposição, amizade e companheirismo. Um agradecimento especial à Luciana, ao Bruno, à Daniela, à Iram e ao Rui, pelo auxílio na realização do trabalho laboratorial e também à Cláudia, ao Tiago Ereira, ao Tiago Faria e ao Nuno, pelas conversas banais e científicas que tivemos e por todos os bons momentos passados dentro e fora do laboratório.

A todos os meus colegas de mestrado por todo o apoio e compreensão e pela amizade e bons momentos que me proporcionaram nestes dois anos de passagem por Aveiro.

À minha família, em especial, aos meus pais pela confiança e apoio incondicional que sempre me ofereceram durante mais uma etapa da minha vida académica.

A todos os meus sinceros agradecimentos!

palavras-chave

Cortiça, mercúrio, remoção, bioissorção, tratamento de águas

resumo

O trabalho desenvolvido no âmbito deste mestrado pretende ser uma contribuição para o desenvolvimento de métodos de tratamento de águas, que têm por base a aplicação de materiais de baixo custo para remoção de metais. No decorrer deste projeto de investigação foram estudados três tipos de cortiça e avaliou-se a capacidade de bioissorção que cada um deles possui para remover mercúrio de soluções. Os tipos de cortiça estudados foram: cortiça natural, cortiça funcionalizada com grupos carboximetilo e cortiça proveniente de rolhas.

Todos os tipos de cortiça evidenciaram potencialidade para serem utilizados, conseguindo-se obter remoções de mercúrio acima de 90% com a aplicação de apenas 50 mg de cortiça, para uma concentração inicial de mercúrio de 500 µg/L. As capacidades de bioissorção variaram entre 1,7 e 18,9 mg/g para a cortiça natural, 1,1 e 15,7 mg/g para a cortiça funcionalizada e 1,3 e 18,4 mg/g para a cortiça obtida a partir das rolhas.

A percentagem de remoção de mercúrio pela cortiça é independente da massa, aumenta com o aumento da concentração inicial de metal e não é afetada pela presença de cádmio na solução. Concluiu-se ainda que a cortiça proveniente das rolhas é igualmente eficiente quer em soluções sintéticas em que a matriz da solução é água ultra pura, quer em águas naturais como água do mar e água do rio, onde a matriz é mais complexa.

keywords

Cork, mercury, removal, biosorption, water treatment

abstract

The work developed under this master is a contribution to the development of water treatment methods, which are based on the application of low cost materials to remove metals.

During this research project, three types of cork were studied and the biosorption capacity of each of them to remove mercury from solutions was evaluated. The types of cork studied were: natural cork, cork functionalized with carboxymethyl groups and cork from cork stoppers.

All types of cork showed potential for use, managing to get mercury removals above 90% with the application of only 50 mg of cork, for an initial concentration of mercury of 500 mg/L. The biosorption capacities ranging between 1.7 and 18.9 mg/g for the natural cork, 1.1 and 15.7 mg/g for the functionalized cork and 1.3 and 18.4 mg/g for the cork obtained from the stoppers.

The percentage uptake of the cork to mercury is independent of the mass, increases with increasing initial metal concentration and is unaffected by the presence of cadmium in the solution. In addition, it was concluded that the cork obtained from the stoppers is equally efficient both in synthetic solutions, where the matrix of the solution is ultra-pure water and in natural waters such as seawater and river water, where the matrix is more complex.

Índice

Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
1. Introdução e Objetivos	1
1.1. A problemática da contaminação do ambiente por metais	3
1.2. O contaminante mercúrio	4
1.2.1. Principais fontes, aplicações e ciclo do metal	6
1.2.2. Toxicidade e legislação	7
1.3. Principais metodologias de remoção de metais de soluções aquosas.....	10
1.3.1. Precipitação química	11
1.3.2. Troca iónica.....	11
1.3.3. Filtração por membrana	13
1.3.4. Tratamento eletroquímico	13
1.3.5. Adsorção.....	14
1.3.6. Sorção e Biossorção	16
1.4. Cortiça	29
1.5. Objetivos do trabalho	32
2. Materiais e Metodologias Experimentais	33
2.1. Reagentes e equipamentos utilizados	35
2.2. Preparação da cortiça	36
2.3. Remoção de mercúrio de soluções aquosas	37
2.3.1. Condições experimentais.....	37
2.3.2. Lavagem do material	42
2.4. Técnicas analíticas e controlo de qualidade	43
2.4.1. Quantificação de Hg^{2+} em solução	43
2.4.2. Controlo de qualidade	46
2.5. Modelação do processo de remoção de metais de soluções aquosas	49
2.5.1. Modelo de Lagergren ou de pseudo primeira ordem.....	51
2.5.2. Modelo de pseudo segunda ordem	51
3. Resultados e Discussão	53
3.1. Caracterização da cortiça	55
3.2. Remoção de mercúrio de soluções aquosas	57
3.2.1. Efeito dos diferentes tipos de cortiça	57

3.2.2.	Efeito da granulometria das partículas de cortiça.....	67
3.2.3.	Efeito da massa de cortiça na remoção de mercúrio	72
3.2.4.	Efeito da concentração inicial de mercúrio na remoção do metal de solução	77
3.2.5.	Efeito da presença de cádmio em solução na remoção de mercúrio	80
3.2.6.	Remoção de mercúrio de águas naturais fortificadas com o metal	84
4.	Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.....	87
4.1.	Conclusões	89
4.2.	Perspetivas para trabalhos futuros.....	90
5.	Referências bibliográficas	91

Índice de Figuras

Figura 1 - Mercúrio na sua forma elementar.....	5
Figura 2 – Ciclo do mercúrio (adaptado de (FFUP, 2007)).....	7
Figura 3 - Mecanismo de bioabsorção [adaptado de (Farooq <i>et al.</i> , 2010, Sud <i>et al.</i> , 2008)].....	20
Figura 4 - Esquema proposto para a estrutura da suberina [adaptado de (Cordeiro <i>et al.</i> , 1998)]...	30
Figura 5 - Frações granulométricas da cortiça utilizadas no trabalho: < 0,2 mm e < 1 mm e > 0,5 mm.	36
Figura 6 - Conjunto experimental usado na experiência em vaso fechado.	39
Figura 7 - Esquema de excitação e decaimento dos eletrões nos átomos.	44
Figura 8 - Representação esquemática do processo de análise de mercúrio por CV-AFS.....	44
Figura 9 - Exemplo de uma curva de calibração de Hg^{2+}	45
Figura 10 - Carta de controlo para a sensibilidade (declive) do equipamento de CV-AFS.	49
Figura 11 - Espectro de FT-IR das rolhas cortiça em pó.....	56
Figura 12 - Imagens de SEM da superfície do pó de rolhas de cortiça para diferentes ampliações. 56	
Figura 13 - Difractograma de raios-X do pó de rolhas de cortiça.....	57
Figura 14 - Concentração de Hg^{2+} ($\mu g/L$) ao longo do tempo para os diferentes tipos de cortiça (condições experimentais: 50 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 35 mg de cortiça).....	58
Figura 15 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça (condições experimentais: 50 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 35 mg de cortiça).	60
Figura 16 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo para os diferentes tipos de cortiça (condições experimentais: 500 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 50 mg de cortiça).....	61
Figura 17 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça (condições experimentais: 500 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 50 mg cortiça).	63
Figura 18 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo para os diferentes tipos de cortiça (condições experimentais: 500 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 500 mg de cortiça).....	64
Figura 19 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça (condições experimentais: 500 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 500 mg de cortiça).	66
Figura 20 - Quantidade de mercúrio sorvida por grama de sorvente para diferentes razões M/C_0 (0,1; 0,7 e 1,0).	67
Figura 21 - Concentrações de mercúrio ($\mu g/L$) em solução para os diferentes tipos de cortiça de maior granulometria ao longo do tempo (condições experimentais: 50 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 35 mg de cortiça).....	68
Figura 22 – Valores de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça granulada (condições experimentais: 50 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 35 mg de cortiça).....	70

Figura 23 - Comparação dos perfis de concentração de mercúrio em solução ($\mu\text{g/L}$) ao longo do tempo para duas granulometrias da cortiça funcionalizada.....	71
Figura 24 - Comparação dos perfis de concentração de mercúrio em solução ($\mu\text{g/L}$) ao longo do tempo para duas granulometrias da cortiça das rolhas.	71
Figura 25 - Comparação dos perfis de concentração de mercúrio em solução ($\mu\text{g/L}$) ao longo do tempo para duas granulometrias da cortiça natural.	71
Figura 26 - Percentagens de remoção de mercúrio com a cortiça proveniente das rolhas para diferentes massas de material (condições experimentais: $50 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35-500 mg de cortiça)...	73
Figura 27 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça).	74
Figura 28 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para diferentes massas de cortiça (condições experimentais: $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça).....	76
Figura 29 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: 50 e $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).	78
Figura 30 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para diferentes concentrações iniciais (condições experimentais: 50 e $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).....	79
Figura 31 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio e cádmio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: $50 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$, $200 \mu\text{g Cd}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).	81
Figura 32 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio e cádmio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$, $2000 \mu\text{g Cd}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).	82
Figura 33 - Concentração de mercúrio ($\mu\text{g/L}$) em água do mar ao longo do tempo (condições experimentais: $50 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 500 mg de cortiça).	84
Figura 34 - Concentração de mercúrio ($\mu\text{g/L}$) em água do rio ao longo do tempo (condições experimentais: $50 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 500 mg de cortiça).	85

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Capacidade de sorção de diferentes materiais de baixo custo [adaptado de (O'Connell <i>et al.</i> , 2008)].	17
Tabela 2 - Comparação entre os processos de bio sorção e bioacumulação [adaptado de (Chojnacka, 2010)].	19
Tabela 3 - Alguns dos trabalhos publicados sobre a remoção de mercúrio por biossorbentes.	26
Tabela 4 - Material e equipamento utilizado na realização deste trabalho.	35
Tabela 5 - Massas e concentrações utilizadas nas experiências.	40
Tabela 6 - Massas e concentrações utilizadas nas experiências com a cortiça granulada.	41
Tabela 7 - Condições experimentais utilizadas nas experiências de remoção de mercúrio na presença de cádmio.	41
Tabela 8 - Condições experimentais utilizadas nas experiências com águas naturais.	41
Tabela 9 - Valores do declive, da ordenada na origem e do coeficiente de determinação das retas de calibração de mercúrio obtidas em dias consecutivos de análise.	46
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35 mg de cortiça).	60
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).	63
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 500 mg de cortiça).	66
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo para as cortiças granuladas (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35 mg de cortiça).	70
Tabela 14 – Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu\text{g/L}$) e tempo para se atingir o equilíbrio para as diferentes massas de cortiça de rolhas (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35-500 mg de cortiça).	73
Tabela 15 - Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu\text{g/L}$) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para duas massas de cortiça de rolhas (condições experimentais: 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça) e o respetivo desvio padrão.	75
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça).	76

Tabela 17 – Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu g/L$) e tempo para se atingir o equilíbrio para duas diferentes concentrações iniciais de metal (condições experimentais: 50 e 500 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 50 mg de cortiça) e o respectivo desvio padrão.	78
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 50 e 500 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 50 mg de cortiça).	79
Tabela 19 - Percentagem de remoção de Hg^{2+} e de Cd^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu g/L$), quantidade de metal por grama de cortiça (q_e , mg/g) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para os dois metais (condições experimentais: 50 $\mu g Hg^{2+}/L$, 200 $\mu g Cd^{2+}/L$ e 50 mg de cortiça).	81
Tabela 20 - Percentagem de remoção de Hg^{2+} e de Cd^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu g/L$), quantidade de metal por grama de cortiça (q_e , mg/g) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para os dois metais (condições experimentais: 500 $\mu g Hg^{2+}/L$, 2000 $\mu g Cd^{2+}/L$ e 50 mg de cortiça).	83
Tabela 21 – Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu g/L$), quantidade de mercúrio por grama de cortiça (q_e , mg/g) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para os três tipos de águas estudadas (condições experimentais: 50 $\mu g Hg^{2+}/L$ e 500 mg de cortiça).	85

Capítulo 1.

Introdução e Objetivos

1.1. A problemática da contaminação do ambiente por metais

Um dos principais problemas ambientais da sociedade no século XXI é a contaminação dos ecossistemas, em particular dos ecossistemas aquáticos (Chojnacka, 2010). A globalização industrial é um dos principais fatores que tem contribuído para o aumento da contaminação destes sistemas, e que tem suscitado uma crescente preocupação a nível mundial, tanto nos decisores políticos como na população em geral (Li *et al.*, 2011).

A água é um bem essencial necessário para a existência de vida, tal como a conhecemos. No entanto, devido a causas naturais e antropogénicas, em vários países, nomeadamente do continente Africano e Asiático, a água é um bem tão escasso, que as populações têm que percorrer diariamente vários quilómetros para terem acesso a água potável. É assim necessário e urgente preservar a qualidade da água dos ecossistemas aquáticos e combater a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, provocada pela descarga de efluentes que contêm poluentes orgânicos, inorgânicos e iões metálicos.

Os metais estão atualmente entre os principais contaminantes dos ecossistemas aquáticos, e a sua quantidade no ambiente tem vindo a aumentar progressivamente, como resultado da crescente atividade industrial (Chojnacka, 2010). Uma grande variedade de indústrias, tais como as têxteis, as de papel e pasta de papel, as de aço e ferro, as petrolíferas, as de pesticidas, as de tintas e solventes, as farmacêuticas e de produtos químicos, entre outras, são responsáveis pela descarga para o ambiente de uma vasta quantidade destes metais através dos seus efluentes (Aksu, 2005, Fu e Wang, 2011). Uma vez no ambiente, alguns destes elementos podem entrar na cadeia alimentar e causar efeitos letais em muitas formas de vida (Farooq *et al.*, 2010). Entre os vários elementos potencialmente tóxicos, o arsénio (As), o chumbo (Pb), o mercúrio (Hg), o cádmio (Cd) e o crómio (Cr) estão no topo da lista das substâncias perigosas prioritárias (ATSDR, 2009). Estes elementos são conhecidos pela sua toxicidade e pela sua mobilidade nos ecossistemas aquáticos (Demirbas, 2008). Tal como alguns poluentes orgânicos, os metais são contaminantes ambientais estáveis e persistentes, uma vez que não podem ser degradados nem destruídos (Demirbas, 2008, Fu e Wang, 2011). No entanto, ao contrário da maioria dos poluentes orgânicos, os metais ocorrem naturalmente em formações rochosas e/ou minérios e, conseqüentemente existe um “valor de fundo”, muitas vezes

designado por *background*, associado a cada um destes elementos em solos, sedimentos, águas e organismos vivos (O'Connell *et al.*, 2008). Devido ao facto de não serem biodegradáveis, alguns metais podem acumular-se nos organismos vivos, ao longo do tempo. Este processo é designado por bioacumulação e ocorre porque a velocidade de assimilação dos metais por parte dos organismos é superior à velocidade de excreção. Por outro lado, à medida que os produtores são consumidos pelos consumidores primários, e estes por sua vez pelos consumidores secundários, ocorre a transferência e posterior aumento dos níveis de metais no sentido dos produtores para os consumidores, *i.e.* ao longo da cadeia trófica. Este fenómeno é designado por bioamplificação e os seus efeitos são mais evidentes nos seres vivos dos níveis tróficos superiores (Farooq *et al.*, 2010, Fu e Wang, 2011). Sendo o Homem um predador de topo, a alimentação é uma das principais vias de exposição à contaminação por metais, a que está sujeito. Assim, pelos motivos supracitados, hoje em dia, a contaminação dos ecossistemas aquáticos por metais, não é apenas um sério problema ambiental mas também um grave problema de saúde pública.

Por estes motivos, a legislação que regula as concentrações máximas aceitáveis de elementos potencialmente tóxicos, tanto para as descargas de águas residuais, como para as águas de consumo, tornaram-se recentemente mais restritivas e atualmente, dependendo do elemento, são permitidos níveis máximos na ordem dos mg/L ou µg/L (Chojnacka, 2010). Assim, muitos dos métodos de tratamento de água convencionais usados tornaram-se dispendiosos, ineficientes ou a necessitar de usar condições mais agressivas, de modo a satisfazer os requisitos estabelecidos na legislação. Por esta razão, existe uma enorme necessidade de investigar novas técnicas e materiais, que sejam capazes de remover os contaminantes de águas, até aos níveis baixos exigidos pela legislação (Chojnacka, 2010).

1.2. O contaminante mercúrio

Dos metais referidos anteriormente, o mercúrio é aquele que suscita uma maior preocupação junto das populações e da comunidade científica, devido à sua elevada toxicidade, sendo considerado um dos metais mais perigosos presente no ambiente (INAG, 2010).

O mercúrio é o octogésimo elemento da tabela periódica. Na sua forma elementar, o mercúrio é um elemento denso (densidade $13,5 \text{ g/cm}^3$ a 20°C), prateado e brilhante (Figura 1). O mercúrio é líquido à temperatura ambiente, a sua temperatura de ebulição é 357°C e a



Figura 1 - Mercúrio na sua forma elementar.

temperatura de fusão é $-38,87^\circ\text{C}$ (Winter, 1993, WHO, 2000). A pressão de vapor do mercúrio depende fortemente da temperatura, e a 20°C apresenta uma pressão de vapor de $0,17 \text{ Pa}$ ($0,0013 \text{ mm Hg}$).

O mercúrio pode existir em três estados de oxidação: Hg^0 - elementar ou metálico, Hg^+ - mercurioso e Hg^{2+} - mercúrico. Os iões Hg^+ e Hg^{2+} podem formar uma grande variedade de compostos inorgânicos, assim como organometálicos. No caso de derivados de compostos organometálicos, o átomo de mercúrio encontra-se ligado por ligações covalentes a um ou dois átomos de carbono (WHO, 2000).

O mercúrio elementar é volátil e menos tóxico que o mercúrio orgânico, existe na forma de um gás monoatômico, designado por vapor de mercúrio. Este gás monoatômico é estável e pode persistir na atmosfera por períodos significativos de tempo (aproximadamente 6 a 12 meses), revelando-se muito importante no ciclo do mercúrio (Figura 2), podendo sofrer oxidação (Siciliano *et al.*, 2003, Zhang *et al.*, 2003, FFUP, 2007).

Os sais mercuriosos têm baixa solubilidade, exceto o nitrato, o cloreto e o percloro de mercúrio, que se comportam como eletrólitos fortes. Os iões mercúricos são a principal forma de mercúrio nos ambientes aquáticos, tendo grande tendência para formar complexos orgânicos e inorgânicos com bastantes espécies químicas presentes em solução (Shun-Xing *et al.*, 2010). Para além destes complexos, o Hg^{2+} forma um grupo importante de compostos organomercúricos, onde um ou dois radicais orgânicos (R ou R') estão diretamente ligados através do átomo de carbono ao átomo de mercúrio: R-Hg-X ou R-Hg-R' , em que X é um ligando inorgânico. Os radicais mais comuns nestes compostos de mercúrio são o metil, o etil e o fenil; entre os ligandos inorgânicos, os elementos mais frequentes são o cloro, o oxigénio e o enxofre (Lopes, 2009, Winter, 1993). Desta forma, o mercúrio pode ser transformado numa das suas formas mais tóxica, o metilmercúrio (CH_3Hg) (Cai, 2003, Cossa *et al.*, 2003).

1.2.1. Principais fontes, aplicações e ciclo do metal

O mercúrio é emitido para a atmosfera na sua forma elementar (Hg^0) por desgaste natural da superfície da terra, por erupções vulcânicas, fogos florestais de causa natural e emissões biogénicas (Farooq *et al.*, 2010). As emissões naturais anuais estimam-se que variem entre 2700 e 6000 toneladas (WHO, 2000). No entanto, devido às suas propriedades químicas e físicas invulgares, o mercúrio e os seus compostos têm tido um vasto conjunto de aplicações, que remontam desde a antiguidade até aos nossos dias (Rao *et al.*, 2009), e que têm contribuído significativamente para o aumento das emissões antropogénicas. As fontes antropogénicas são numerosas, encontram-se em todo o mundo (WHO, 2000) e são responsáveis por mais de metade da libertação de mercúrio para o ambiente (Rao *et al.*, 2009).

O mercúrio é obtido pela exploração mineira e pela posterior fundição do minério cinábrio (sulfureto de mercúrico (HgS)). No passado recente, o mercúrio foi muito utilizado nas indústrias de produção de cloro e hidróxido de sódio, em produtos químicos como tintas, conservantes e fertilizantes, na indústria de pasta de papel, em refinarias de petróleo, na produção de baterias e borrachas, em processos metalúrgicos e elétricos, e em equipamentos de medição e controlo (termómetros, equipamento médico) (Farooq *et al.*, 2010, WHO, 2000, Rao *et al.*, 2009). Nos últimos anos tem-se verificado uma diminuição ou até mesmo restrição da utilização do mercúrio, principalmente nos Estados Unidos da América e na Europa, no entanto o seu uso generalizado ainda é uma realidade, principalmente nos países em desenvolvimento da América do Sul e da Ásia.

O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP – *United Nations Environmental Program*) estima que as emissões globais de mercúrio (antropogénico e natural) para a atmosfera variem entre 4400 e 7500 toneladas por ano e a Agência de Proteção do Meio Ambiente (EPA – *Environmental Protection Agency*) estima que 50-70% das atuais emissões atmosféricas antropogénicas globais tenham origem na queima de combustíveis, sendo que grande parte desta percentagem é oriunda da China, Índia e outros países Asiáticos (EPA, 2006).

Uma parte das emissões atmosféricas naturais pode ser explicada pelo ciclo global do mercúrio, o qual envolve a emissão de Hg^0 das superfícies aquáticas e terrestres para a atmosfera, o seu transporte a uma escala global, a possível conversão em espécies solúveis,

e regresso aos meios aquáticos e terrestres por vários processos de deposição (Figura 2). Uma parte do mercúrio inorgânico emitido oxida-se a Hg^{2+} e posteriormente pode ser metilado, ou seja, transformado em mercúrio orgânico. Esta reação ocorre principalmente em sistemas aquáticos (WHO, 2000).

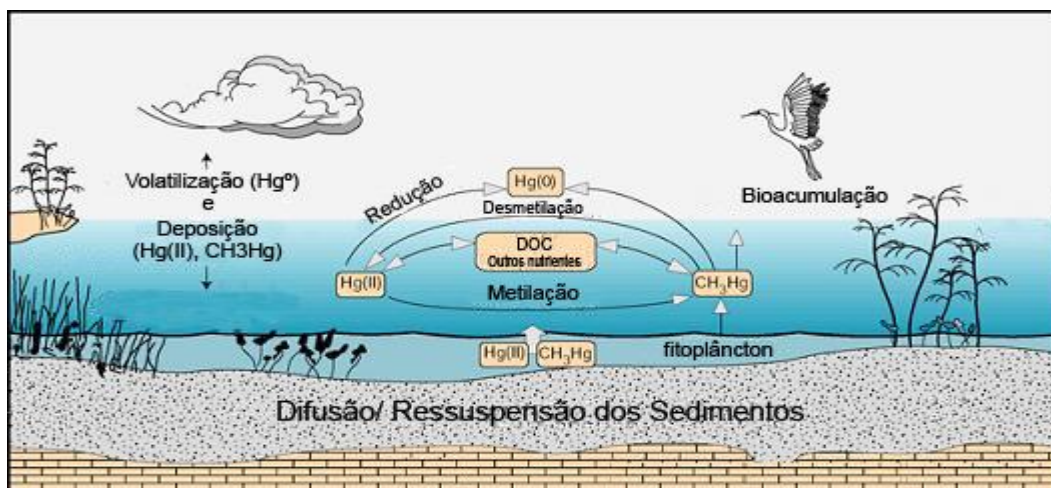


Figura 2 – Ciclo do mercúrio [adaptado de (FFUP, 2007)].

Nos sistemas aquáticos, o metilmercúrio é acumulado por peixes e por mamíferos marinhos, podendo a sua concentração ser várias ordens de grandeza superior em espécies predadoras do topo da cadeia alimentar aquática, relativamente aos valores encontrados na água e no fitoplâncton (bioamplificação). O metilmercúrio pode ser desmetilado por ação de certos micro-organismos; enquanto outros podem reduzir Hg^{2+} a Hg^0 . Assim, acredita-se que os micro-organismos têm um papel importante no destino do mercúrio no ambiente e consequentemente na exposição do Homem ao metal.

1.2.2. Toxicidade e legislação

De acordo com um estudo realizado pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR*), o mercúrio é a terceira substância mais tóxica (ATSDR, 2009). A elevada toxicidade do mercúrio está intrinsecamente associada aos dois processos anteriormente mencionados: a bioacumulação e a bioamplificação, e por isso, mesmo quando se encontra em

concentrações muito baixas no ambiente, o mercúrio pode provocar potenciais riscos na saúde Humana (Rao *et al.*, 2009, Di Natale *et al.*, 2006, Shun-Xing *et al.*, 2010).

Embora o mercúrio elementar seja tóxico para o Homem quando ingerido ou inalado, a grande preocupação é com o metilmercúrio, uma vez que esta é uma das formas de mercúrio mais tóxica (Zhang *et al.*, 2003). Apesar de todas as formas de mercúrio poderem bioacumular, o metilmercúrio geralmente acumula-se em maior extensão que as outras formas (EPA, 2006). Ao contrário do mercúrio orgânico, o mercúrio inorgânico é relativamente insolúvel em tecidos e fluidos biológicos, e por isso é expelido pelo corpo cerca de dez vezes mais rápido, do que o mercúrio organometálico. Este, geralmente na forma de grupos alquila, como o metilmercúrio, é fortemente absorvido pelos tecidos biológicos gordos, como o fígado, sendo eliminado muito lentamente pelos mesmos (Rao *et al.*, 2009).

Os efeitos da exposição ao mercúrio podem variar dependendo da forma de mercúrio à qual a pessoa esteve exposta, da concentração de mercúrio presente e da duração da exposição. Por exemplo, os iões de mercúrio Hg^{2+} não ultrapassam a barreira hematoencefálica (BHE) e portanto, não são um potente neurotóxico (Chang *et al.*, 1999). Atualmente, a exposição humana é maioritariamente a duas formas de mercúrio: ao vapor de mercúrio elementar e ao metilmercúrio (EPA, 2006).

A exposição a elevadas concentrações de mercúrio pode levar a distúrbios neurológicos (no sistema nervoso central) e renais, diminuição da função pulmonar, dispneia e a deficiências de desenvolvimento, incluindo dislexia, perturbação no défice de atenção ou atraso intelectual (O'Connell *et al.*, 2008, Fu e Wang, 2011). A exposição aguda ao mercúrio elementar ou a sais solúveis de mercúrio pode provocar dores de peito, respiração forçada, vômitos, diarreia, febre, gosto metálico na boca e erupções cutâneas na pele, enquanto a exposição crónica pode provocar tremores, fraqueza nos membros, perda de apetite, irritabilidade, acanhamento excessivo, enxaquecas e perda de memória (Rao *et al.*, 2009).

Um exemplo clássico de envenenamento por metilmercúrio foi o grave acidente que aconteceu na Baía de Minamata, no Japão (1932-1968) (Fu e Wang, 2011, Nurchi *et al.*, 2010, Sud *et al.*, 2008), mais conhecido por desastre de Minamata. Este acidente, talvez o mais grave da História, afetou principalmente comunidades piscatórias próximas da cidade de Minamata e deu origem a uma doença vulgarmente conhecida por doença de

Chisso-Minamata, que é uma doença neurológica causada pelo envenenamento por mercúrio. Os principais sintomas desta doença incluem ataxia, distúrbios sensoriais das mãos e dos pés, danos na visão, na fala e na audição, fraqueza e, em casos extremos, paralisia e morte. Após a ocorrência de alguns casos clínicos, em que os pacientes apresentavam os mesmos sintomas, constatou-se que o envenenamento estava relacionado com a fábrica de acetaldeído e PVC, propriedade da Corporação Chisso, uma companhia hidroelétrica que produzia fertilizantes químicos, em que o metilmercúrio era usado como catalisador e posteriormente libertado nas águas da baía através do efluente da indústria em questão (Nurchi *et al.*, 2010). Todos os prejuízos causados por este acidente tornaram a opinião pública muito mais sensível ecologicamente e extremamente ciente dos problemas associados à contaminação do ambiente por mercúrio.

A maior consciencialização da população e das entidades reguladores para a perigosidade do mercúrio, originou uma maior restrição quanto ao seu uso e quanto à sua emissão para o ambiente, nomeadamente através de efluentes industriais e de águas residuais. Na União Europeia o mercúrio é considerado um poluente prioritário perigoso, estando entre as substâncias perigosas prioritárias no domínio da política da água (Diretiva 2008/105/CE). De acordo com a Diretiva Quadro da Água (2000/60/CE) será necessária a cessação ou eliminação progressiva das descargas de mercúrio, a sua emissão e perda. No caso das substâncias presentes na natureza ou geradas por processos naturais, como o mercúrio, não é possível a eliminação progressiva total das emissões e perdas de todas as potenciais fontes. Logo, tendo em conta esta situação, as medidas adotadas devem destinar-se a pôr fim às descargas, emissões e perdas no meio aquático destas substâncias perigosas prioritárias decorrentes das atividades humanas de acordo com a Decisão N° 2455/2001/CE (INAG, 2010). Assim, é muito importante diminuir a concentração de mercúrio residual para valores inferiores aos limites de segurança estabelecidos para a descarga de efluentes industriais (50 µg/L) (Shun-Xing *et al.*, 2010).

A Diretiva 82/176/CEE define que a concentração de mercúrio numa amostra de peixe não deve ultrapassar as 0,3 mg/kg de carne húmida; que a concentração máxima admissível de mercúrio nas águas dos estuários afetados pelas descargas não deve exceder 0,5 µg/L e que a concentração de mercúrio nas águas de mar territoriais e nas águas costeiras interiores não estuarinas, afetadas por descargas, não deve exceder 0,3 µg/L (EUR-Lex, 2011). A Diretiva 2008/105/CE que veio revogar a diretiva relativa às

descargas de mercúrio (82/176/CEE) estabelece como concentração máxima admissível para o mercúrio total em águas de superfície o valor de 0,07 µg/L (INAG, 2010).

Para assegurar uma proteção eficaz do meio aquático, foram estabelecidas na Diretiva 2006/11/CE, duas listas (I e II) de substâncias individuais com base na sua toxicidade, persistência e bioacumulação, em que o mercúrio e os seus compostos estão incluídos na lista I. Esta Diretiva define que qualquer descarga dessas substâncias deve estar submetida a uma autorização prévia que fixe as normas de emissão e esta só pode ser concedida por um período limitado de tempo e que a poluição causada pela descarga das diversas substâncias perigosas enumeradas na lista I deve ser eliminada (EUR-Lex, 2011).

1.3. Principais metodologias de remoção de metais de soluções aquosas

Devido ao aumento da contaminação dos sistemas aquáticos por metais e a uma legislação cada vez mais restritiva sobre a descarga de metais para o ambiente, existe uma forte exigência para desenvolver métodos eficientes para a remoção dos metais de água e efluentes, a fim de proteger o Homem e o ambiente (Fu e Wang, 2011). Na literatura, existem inúmeros estudos sobre os processos que têm sido mais usados para a remoção de metais de águas residuais, e que incluem a precipitação química, a coagulação/floculação química, a filtração por membrana, a evaporação, tecnologias de tratamento eletroquímico, a troca iónica, a adsorção, entre outros (Chiron *et al.*, 2003, Choi *et al.*, 2006, Feng *et al.*, 2004, Ghodbane e Hamdaoui, 2008, Grimm *et al.*, 2008, Khraisheh *et al.*, 2004, Peric *et al.*, 2004, Petrus e Warchol, 2003, Ranganathan, 2003, Reddad *et al.*, 2002, Tuzun *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2005, O'Connell *et al.*, 2008, Aksu, 2005, Fu e Wang, 2011). As principais vantagens e desvantagens associadas a alguns dos métodos referidos serão descritas seguidamente.

Muitas das tecnologias convencionais são inadequadas e dispendiosas, e geralmente originam problemas secundários devido ao uso excessivo de produtos químicos, acumulação de lamas, falta de eficiência na redução da concentração e sensibilidade a uma entrada de água residual de qualidade variável (Aksu, 2005, Bhatnagar *et al.*, 2010). De todos os processos de tratamento disponíveis para a remoção do mercúrio de águas

residuais, a adsorção é citada como o processo mais atrativo, principalmente devido à sua simplicidade e eficácia (Petrus e Warchol, 2003, Zhang *et al.*, 2005, Lopes *et al.*, 2007).

1.3.1. Precipitação química

Por se tratar de um processo relativamente simples e eficiente, a precipitação química é um dos processos mais utilizados na indústria para diminuir a concentração de metais em águas residuais para valores na ordem do miligrama por litro (mg/L) (O'Connell *et al.*, 2008, Ahluwalia e Goyal, 2007). No processo de precipitação, os produtos químicos reagem com os iões metálicos para formar precipitados insolúveis, tirando partido do facto de alguns sais metálicos serem insolúveis em água. Os precipitados formados poderão ser separados da água por sedimentação ou filtração. A precipitação química é um processo facilmente adaptável a caudais de efluentes elevados, e que tenham uma concentração elevada em iões metálicos (Gaballah e Kilbertus, 1998). Na generalidade, este processo revela-se pouco eficiente quando a concentração do ião metálico é baixa e quando é afetado pelo pH baixo ou pela presença de outros iões (Fu e Wang, 2011, Ahluwalia e Goyal, 2007).

A precipitação química não é um processo económico e pode produzir grandes quantidades de lamas que são bastante difíceis de tratar, uma vez que apresentam uma elevada concentração em metais insolúveis (Fu e Wang, 2011, Gaballah e Kilbertus, 1998), originando elevados custos de manutenção e armazenamento (O'Connell *et al.*, 2008).

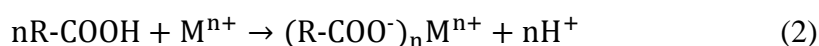
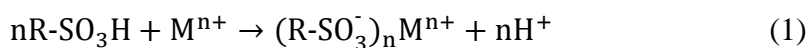
1.3.2. Troca iónica

O processo de troca iónica é outro processo bastante utilizado na indústria para a remoção de metais de águas residuais e apresenta como principais vantagens, a elevada capacidade de tratamento, a elevada eficiência e cinética de remoção (Fu e Wang, 2011).

As resinas de troca iónica são sólidos capazes de trocar tanto catiões como aniões dos materiais circundantes, podendo ser sintéticas ou naturais, e têm a característica específica de trocar os seus catiões/aniões com os catiões/aniões dos metais presentes nas águas residuais, sendo portanto seletivas (Fu e Wang, 2011, O'Connell *et al.*, 2008,

Ahluwalia e Goyal, 2007). De entre os materiais utilizados neste processo, as resinas sintéticas são geralmente preferidas, visto que são eficazes a remover os metais da solução, permitem atingir elevadas taxas de descontaminação dos efluentes, têm a capacidade de diminuir a concentração de metais em solução para valores na ordem do micrograma por litro ($\mu\text{g/L}$) e é possível trabalhar com volumes relativamente elevados de água (Fu e Wang, 2011, Gaballah e Kilbertus, 1998, Ahluwalia e Goyal, 2007).

As resinas mais comuns para troca de catiões são aquelas que são, ou fortemente ácidas com grupos de ácido sulfónico (SO_3H) ou as que são fracamente ácidas com grupos carboxílicos (COOH), onde os iões de hidrogénio nos grupos sulfónico e carboxílico da resina servem como permutadores com os catiões metálicos. Assim, quando a solução que contém os metais passa pela coluna, os iões metálicos trocam com os hidrogénios da resina pelo seguinte processo de troca iónica:



A permuta iónica do ião metálico pelo ião H^+ da resina é bastante afetada por variáveis como o pH (O'Connell *et al.*, 2008), a temperatura, a concentração inicial do metal e o tempo de contacto. A carga iónica é outro parâmetro que também tem um papel importante no processo de troca iónica (Fu e Wang, 2011).

As resinas de troca iónica podem ser regeneradas por reagentes químicos quando estão saturadas, contudo a sua recuperação pode causar problemas de contaminação secundários (Gaballah e Kilbertus, 1998). A troca iónica é considerada um processo dispendioso quando comparado com outros métodos, especialmente quando é necessário tratar uma grande quantidade de águas residuais com baixas concentrações em metais, não sendo por isso aconselhada a sua utilização em grande escala (Fu e Wang, 2011). Outra desvantagem é que neste processo os efluentes necessitam de um pré-tratamento para eliminar as partículas em suspensão e agentes oxidantes (Gaballah e Kilbertus, 1998, O'Connell *et al.*, 2008).

1.3.3. Filtração por membrana

As tecnologias de filtração por membrana usando diferentes tipos de membranas são bastante promissoras para a remoção de metais, uma vez que apresentam uma elevada eficiência, podem ser seletivas a iões metálicos, têm facilidade de operação e economia de espaço (Fu e Wang, 2011, O'Connell *et al.*, 2008). A filtração por membrana tem ainda como vantagens a baixa formação de resíduos sólidos e o baixo consumo de produtos químicos. Esta técnica é muitas vezes utilizada em efluentes previamente tratados que apresentem concentrações muito baixas em metais (Gaballah e Kilbertus, 1998).

As principais desvantagens deste método são o elevado custo de capital inicial, o custo de manutenção e o custo de operação. Para além disso, os caudais não podem ser muito elevados devido à baixa permeabilidade de fluxo, é inadequada para o tratamento de efluentes com elevada concentração em iões metálicos (Fu e Wang, 2011) e normalmente, é necessária uma filtração prévia dos efluentes para remoção das partículas em suspensão para proteção das membranas (Gaballah e Kilbertus, 1998, O'Connell *et al.*, 2008).

1.3.4. Tratamento eletroquímico

Os métodos eletroquímicos envolvem a eletrodeposição dos iões metálicos numa superfície catiónica ou aniónica. Estes métodos são considerados rápidos, fáceis de controlar e não necessitam de produtos químicos (O'Connell *et al.*, 2008, Fu e Wang, 2011). Os métodos eletroquímicos providenciam bons rendimentos na redução da concentração de metais, apresentam elevada eficiência no tratamento de efluentes com elevada concentração de iões metálicos dissolvidos, são moderadamente seletivos e produzem poucas lamas (Fu e Wang, 2011, Gaballah e Kilbertus, 1998, O'Connell *et al.*, 2008).

A aplicação das tecnologias eletroquímicas para o tratamento de águas residuais necessita de um grande investimento de capital, o que origina um elevado custo de operação, e por isso é um método que não tem sido muito utilizado (Fu e Wang, 2011, Saha e Orvig, 2010). Para além disso, em alguns processos existe a produção de H₂, necessita de trabalhadores qualificados, é um processo pouco eficiente para soluções

diluídas e o caudal de água a tratar deve ser baixo (O'Connell *et al.*, 2008, Gaballah e Kilbertus, 1998). No entanto, é de salientar que devido às rigorosas regulamentações ambientais relativamente às descargas de águas residuais, nas duas últimas décadas as tecnologias eletroquímicas têm vindo a recuperar a sua importância em todo o mundo (Wang e Chen, 2009).

1.3.5. Adsorção

A adsorção é atualmente reconhecida como um método eficaz e económico na remoção de metais de águas residuais. É um processo de separação que envolve a acumulação de moléculas ou iões na superfície externa ou interna (poros) de um adsorvente. A fase fluida, que pode ser gasosa ou líquida, é colocada em contacto com a fase sólida porosa, que adsorve e é denominada por adsorvente. A substância que é removida da fase fluida e que é adsorvida é denominada por adsorbato. O processo de adsorção oferece flexibilidade e simplicidade tanto na implementação como na operação (Fu e Wang, 2011), e necessita apenas da presença de um adsorvente sólido que ligue as moléculas por forças de atração física, e/ou por ligações químicas.

A adsorção física é um processo que pode ser facilmente revertido e que envolve somente forças intermoleculares relativamente fracas, tal como forças de Van der Waals. A substância adsorvida permanece inteiramente sobre a superfície, podendo formar camadas moleculares, em que a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta, não ocorrendo alteração química das moléculas adsorvidas. A adsorção química é um processo em que se estabelecem ligações químicas entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, levando à formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. O processo é frequentemente irreversível e as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores, quando comparadas com as forças observadas na adsorção física.

Para tornar o processo economicamente viável, é aconselhável que o adsorvente esteja disponível em grandes quantidades, seja facilmente regenerável e de baixo custo (Demirbas, 2008). As principais vantagens da adsorção consistem no facto de poder ser aplicada a grande variedade de poluentes, apresentar grande capacidade de remoção e cinética elevada e de ser um processo potencialmente seletivo, dependendo do adsorvente.

Em muitos casos, este processo produz efluentes tratados com características apropriadas para serem reutilizados, livres de cor e odor. Além disso, uma vez que a adsorção é por vezes reversível, é possível regenerar o adsorvente, o que torna o processo de adsorção economicamente viável (O'Connell *et al.*, 2008).

O adsorvente mais utilizado na remoção de metais é o carvão ativado (AC – do inglês *activated carbon*) (Bhatnagar *et al.*, 2010). Desde a sua primeira utilização para a remoção de metais, que este é, sem dúvida, o adsorvente mais amplamente utilizado no tratamento de águas residuais em todo o mundo (Babel e Kurniawan, 2003). Devido à sua versatilidade, o carvão ativado é considerado um adsorvente universal, sendo capaz de adsorver diferentes tipos de poluentes, tais como iões metálicos, fenóis, corantes, pesticidas, substâncias húmicas, e muitos outros produtos químicos (Gupta *et al.*, 2009). O carvão ativado é um material constituído essencialmente por carbono de origem natural, com uma estrutura porosa, e é considerado um dos adsorventes com maior capacidade de adsorção. A sua grande eficiência provém, principalmente, do grande volume dos microporos e mesoporos, o que lhe confere uma grande área superficial (Fu e Wang, 2011). No entanto, a principal desvantagem do carvão ativado é o seu elevado custo (cerca de 50-60 €/kg), o que em algumas situações pode limitar o seu uso.

As formas comerciais de carvão ativado mais comuns são o carvão ativado em pó (PAC, de *Powdered Activated Carbon*) e o carvão ativado granular (GAC, de *Granular Activated Carbon*). O GAC é utilizado com maior frequência na remoção de poluentes de águas, uma vez que pode ser usado em modo contínuo, através de colunas de leitos fixos e imóveis, pelos quais o fluido passa e é purificado (Gupta *et al.*, 2009). O carvão ativado granular é produzido a partir de matérias-primas rígidas, de modo a adquirir a dureza necessária para evitar perdas excessivas devido à fricção e manejo. Este tipo de carvão pode ser utilizado no tratamento de líquidos e de gases, e pode ser regenerado usando vapor, solventes ou ar comprimido. O tamanho máximo das partículas do carvão ativado granular varia entre 0,6 e 4 mm. O PAC tem um tamanho máximo das partículas de aproximadamente 50 µm, o que lhe confere uma elevada área de superfície de contacto, e após a adsorção, o carvão é separado do líquido por filtração, decantação ou centrifugação, não sendo normalmente possível a sua regeneração.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados para a remoção de iões de mercúrio, havendo muitos estudos na literatura que relataram o sucesso da sua aplicação,

em soluções aquosas e em águas residuais (Babel e Kurniawan, 2003, Petrus e Warchol, 2003, Rao *et al.*, 2009).

1.3.6. Sorção e Biossorção

Com o intuito de encontrar materiais igualmente eficientes ao carvão ativado, mas com um custo associado mais baixo, nos últimos anos uma grande variedade de materiais tem vindo a emergir como sorventes alternativos de baixo custo (Demirbas, 2008). Neste campo de estudo, biopolímeros, zeólitos, argilas, óxidos naturais e um elevado número de resíduos, têm sido investigados para remover metais de águas contaminadas (Babel e Kurniawan, 2003).

Até à data, foram publicados centenas de estudos sobre o uso de sorventes de baixo custo para a remoção de metais de águas residuais (Sud *et al.*, 2008, Fu e Wang, 2011, Babel e Kurniawan, 2003, Lu *et al.*, 2009, Liu *et al.*, 2011, Wan Ngah *et al.*, 2011). Na Tabela 1 indica-se a capacidade de remoção de uma vasta variedade de materiais, que nos últimos anos têm sido testados para a remoção de metais de águas contaminadas (O'Connell *et al.*, 2008).

Tabela 1 - Capacidade de sorção de diferentes materiais de baixo custo [adaptado de (O'Connell *et al.*, 2008)].

Material	Metal	Capacidade de remoção (mg/g)	pH
<i>Zeólitos</i>			
Clinoptilolite	Ni(II)	0,9	4,0-5,0
	Cu(II)	25,4	4,8-7,0
	Pb(II)	124	4,0
	Zn(II)	2,7	
	Cd(II)	3,7	
	Cr(II)	2,4	
Chabazite	Ni(II)	4,5	4,0-5,0
	Cu(II)	5,1	4,0-5,0
	Pb(II)	6,0	4,0-5,0
	Zn(II)	3,6	4,0-5,0
Scolécite	Ni(II)	68	4,5-7,0
	Cd(II)	70	
	Cr(II)	118	
<i>Argilas</i>			
Montmorilonite	Ni(II)	3,6	5,5
	Cu(II)	3,0	5,5
Caulinite	Ni(II)	1,7	5,0
	Cu(II)	10,8	5,0
	Pb(II)	9,3	5,0
Bentonite Organofílica	Pb(II)	22,0	5,5
	Cd(II)	2,8	
<i>Subprodutos Industriais</i>			
Lamas de altos-fornos	Pb(II)	64,2	
	Cu(II)	16,1	
	Cr(II)	9,6	
	Zn(II)	4,3	
Escórias de altos-fornos	Ni(II)	55,9	4,2
	Cu(II)	133,4	4,2

Escórias de ferro	Cu(II)	88,5	3,5-8,5
	Pb(II)	95,2	3,5-8,5
Escórias de aço	Cu(II)	16,2	5,2-8,5
	Pb(II)	32,2	5,2-8,5
Lama vermelha	Ni(II)	10,9	5,6
	Cu(II)	19,7	
<i>Biomassa</i>			
<i>P. chrysosporium</i>	Cu(II)	26,5	6,0
	Pb(II)	85,9	6,0
	Cd(II)	27,8	6,0
<i>P. versicolor</i>	Ni(II)	57,0	5,0
<i>Trametes versicolor</i>	Cu(II)	116,9	4,0-6,0
	Pb(II)	229,9	4,0-6,0
	Zn(II)	109,2	4,0-6,0
<i>Resíduos Agrícolas</i>			
Casca de Avelã	Ni(II)	10,1	3,0-7,0
Casca de Amendoim	Cu(II)	65,6	5,0
Casca de laranja (<i>citrus reticulada</i>)	Ni(II)	80,0	6,0
	Ni(II)	10,6	5,5-6,0
Resíduos de talo de uva	Cu(II)	10,1	5,5-6,0
	Pb(II)	49,9	5,5
Polpa de açúcar da beterraba	Pb(II)	73,8	5,5
<i>Lenhina</i>			
Lenhina (cana de bagaço)	Pb(II)	133,6	6,0
Casca de árvore	Cu(II)	21,6	5,5

Como muitos destes sorventes são materiais de origem biológica, surgiu o termo bioissorção para designar o processo físico-químico que envolve a separação de um contaminante que se encontra numa fase fluida através da utilização de uma fase sólida, que neste caso é constituída por biomassa. A utilização destes materiais é relativamente recente e tem vindo a ser confirmado como um método muito promissor na remoção de contaminantes metálicos (Fu e Wang, 2011). A bioissorção pode então ser definida como a

remoção passiva de um ou mais contaminantes de uma solução aquosa (Chojnacka, 2010), por materiais de origem biológica (*e.g.* biomassa não viva), por adsorção física ou através da formação de complexos entre os contaminantes e os ligandos ou grupos funcionais da biomassa, possibilitando a remediação da solução (Aksu, 2005, Wang e Chen, 2009, Farooq *et al.*, 2010).

Tanto a matéria viva como a matéria morta (metabolicamente inativa) têm sido estudadas para remover iões metálicos, uma vez que os vários grupos funcionais presentes nas paredes celulares da biomassa exercem forças de atração pelos iões metálicos, as quais providenciam uma alta eficiência para a sua remoção. No entanto, é necessário salientar que os mecanismos de remoção pela matéria viva (bioacumulação) e pela matéria morta (biossorção) são completamente diferentes (Farooq *et al.*, 2010). A principal diferença entre a biossorção e a bioacumulação, consiste no facto de no primeiro processo os poluentes ficarem ligados à superfície da parede celular e no segundo eles poderem ficar também acumulados no interior da célula, como se encontra esquematizado na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação entre os processos de biossorção e bioacumulação [adaptado de (Chojnacka, 2010)].

Biossorção	Bioacumulação
Processo passivo	Processo ativo
Biomassa morta	Biomassa viva
Os metais estão ligados à superfície celular	Os metais estão ligados à superfície celular e no interior das células
Adsorção	Absorção
Processo reversível	Processo parcialmente reversível
Não são necessários nutrientes	São necessários nutrientes
Processo de um único passo	Processo de passos duplos
Processo rápido	Processo lento
Não é controlado por metabolismo	Controlado por metabolismo
Não tem o perigo de efeitos tóxicos	Perigo de efeitos tóxicos causados pelos contaminantes
Não há crescimento celular	Ocorre crescimento celular
Concentração de equilíbrio dos iões metálicos intermédia	Concentração de equilíbrio dos iões metálicos muito baixa

No caso particular em que os contaminantes são íons metálicos, o processo de bioissorção envolve uma fase sólida (sorvente, que neste processo é algum tipo de biomassa) e uma fase líquida (solvente) que contém os íons metálicos a serem sorvidos. Devido à elevada afinidade do sorvente pelas espécies metálicas, os íons metálicos são atraídos e ligados à biomassa por um processo complexo que é afetado por vários fatores. Por este motivo, durante muito tempo o mecanismo de bioissorção não era totalmente conhecido e ainda hoje suscita bastantes dúvidas. Atualmente pensa-se que existem diferentes processos que contribuem para a complexa natureza do mecanismo de bioissorção, como se mostra na Figura 4 (Sud *et al.*, 2008). Entre eles temos: sorção química, complexação e quelação, precipitação, adsorção física à superfície e nos poros, transporte e troca iônica (Farooq *et al.*, 2010, Ahluwalia e Goyal, 2007). De todos os mecanismos mencionados, apenas recentemente a troca iônica foi identificada como sendo um mecanismo presente no processo de bioissorção.

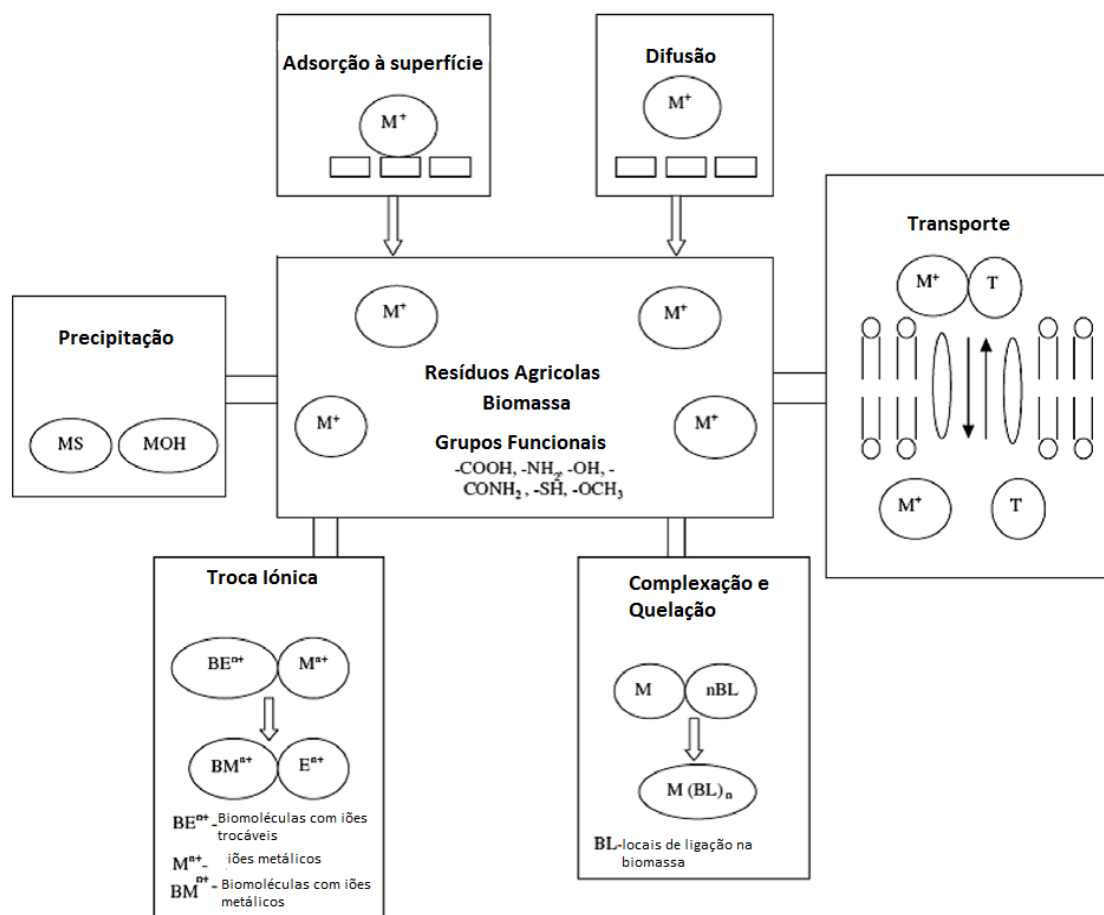


Figura 3 - Mecanismo de bioissorção [adaptado de (Farooq *et al.*, 2010, Sud *et al.*, 2008)].

Devido à existência de diversos mecanismos no processo de bioadsorção, existem vários fatores que podem influenciar este processo. O pH é provavelmente o parâmetro que mais influencia o processo, uma vez que é responsável pela protonação ou desprotonação dos grupos funcionais da biomassa e pela especiação dos íons metálicos em solução, o que influencia a disponibilidade do local para o sorbato (Chojnacka, 2010). Os outros parâmetros importantes na bioadsorção incluem o tipo e concentração da biomassa e do sorbato, a presença de outros íons (tanto cátions como ânions) e a temperatura.

Para melhor compreender como é que os metais se ligam à biomassa, é essencial ter informação sobre a estrutura da parede celular da biomassa, ou seja, identificar os grupos funcionais responsáveis pela ligação do metal, assim como a composição da solução (Demirbas, 2008, Farooq *et al.*, 2010). Os grupos funcionais mais frequentes são os grupos: carboxílicos (R-COOH), hidroxilos (OH^-), fosfatos (PO_4^{3-}), sulfonatos (R-SO_3^-), aminas (R-NH_2), amidas (R-CONH_2), tióis (R-SH) e metóxidos (CH_3O^-) (Farooq *et al.*, 2010, Wang e Chen, 2009). O grau de participação dos grupos funcionais na bioadsorção depende: da concentração e do tipo de grupo funcional presente na biomassa, da acessibilidade do grupo, da disponibilidade do local e da afinidade entre o local e o metal (força da ligação). Os grupos funcionais têm pK_{as} distinguíveis, responsáveis pelas propriedades de ligação de um dado grupo (Volesky, 2007) e constantes de afinidade entre os grupos e os sorbatos também diferentes, que permitem que a biomassa seja seletiva para diferentes sorbatos.

Muitas das vezes, a determinação exata do mecanismo presente num determinado processo de bioadsorção é bastante complicada, devido à complexidade da matriz da solução a tratar e pela incapacidade de determinar precisamente o estado de oxidação do metal presente em solução. Assim, a eficiência da bioadsorção depende de muitos fatores, incluindo a capacidade, afinidade, e especificidade do bioadsorvente e das condições físico-químicas dos efluentes a tratar (Ahluwalia e Goyal, 2007).

À semelhança do processo de adsorção, o processo de bioadsorção pode processar-se de dois modos: o modo descontínuo ou vaso fechado (*batch*) e o modo contínuo, utilizando colunas de leito fixo. Embora, o modo de operação em contínuo seja o mais utilizado em aplicações industriais, as experiências em vaso fechado são usadas para obter informações fundamentais, tais como a eficiência do bioadsorvente, as condições ótimas da experiência e a possível regeneração da biomassa (Das, 2010). No modo em vaso fechado, o sorvente é

colocado em contacto com a solução do metal que se pretende remover e submetido a agitação para que ocorra uma melhor homogeneização e transferência de massa entre as fases sólida e líquida. O tempo durante o qual deve ser mantido o contacto depende do tempo que o material demora a captar a substância do meio. Este modo de operação é simples e apresenta baixo custo. Quanto ao modo em contínuo, consiste numa coluna ou num arranjo de várias colunas onde o sorvente é colocado de modo a ficar fixo, para que quando se faça passar a solução que contenha a substância ou substâncias que se pretendem remover, com escoamento ascendente ou descendente, o material sorvente não se mova. O modo ascendente é geralmente o melhor método de contacto líquido/sólido. Quando o sorvente estiver saturado, a coluna é retirada e o material é geralmente regenerado e posteriormente utilizado em novos ciclos de remoção. Duas ou mais colunas podem ser utilizadas para que ocorra um processo de sorção mais eficiente (Volesky, 2007).

As principais vantagens da biossorção em relação aos métodos mais convencionais de tratamento anteriormente mencionados incluem: o tipo de material que é utilizado como sorvente (geralmente são utilizados resíduos ou subprodutos, sem valor comercial ou de baixo custo e que existem em grande quantidade); não necessita de meios de crescimento dispendiosos; é um processo independente de limitações fisiológicas das células vivas; geralmente apresenta uma elevada eficiência na redução dos contaminantes, mesmo em soluções diluídas; minimização da lama química e/ou biológica; regeneração do biossorvente pode ser possível; e existe a possibilidade de recuperação do metal (Saha e Orvig, 2010, Fu e Wang, 2011, Farooq *et al.*, 2010). O baixo custo associado a esta tecnologia é a grande mais-valia da biossorção, suscitando o interesse por parte de indústrias que efetuam descargas de metais (Demirbas, 2008), uma vez que este processo pode ser aplicado de forma rentável no tratamento de efluentes (Saha e Orvig, 2010, Ahluwalia e Goyal, 2007).

O grande desafio no campo da biossorção consiste em selecionar os tipos de biomassa mais promissores, a partir de um conjunto extremamente vasto de biomateriais disponíveis e baratos. Embora muitos materiais biológicos possam remover metais, apenas aqueles que apresentem uma capacidade de remoção suficientemente elevada e seletividade para metais são adequados para o uso em processos de biossorção em grande escala (Wang e Chen, 2009).

❖ Biossorventes

Os biossorventes mais comuns podem derivar de diferentes fontes: biomassa morta, biomassa de algas ou biomassa microbiana, como por exemplo bactérias, fungos e leveduras (Fu e Wang, 2011). Estes biossorventes possuem a capacidade de diminuir a concentração de metais de soluções aquosas de níveis na ordem dos miligramas por litro (mg/L) para microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$) (Aksu, 2005). Alguns biossorventes podem efetivamente remover iões metálicos de soluções complexas com grande eficiência e rapidez, e portanto são os candidatos ideais para o tratamento de grandes volumes de efluentes com matrizes complexas e com baixas concentrações em metais (Wang e Chen, 2009). Para além disso, os biossorventes possuem propriedades de superfície, devido ao facto de apresentarem diferentes tipos de grupos funcionais (*e.g.* grupos carboxílicos, sulfatos, fosfatos, amina) o que lhes confere alguma seletividade (Chubar *et al.*, 2004, Aksu, 2005). Pelos motivos supracitados, a escolha da biomassa deve ser baseada na sua origem, tipo e composição química e na composição da solução a ser purificada.

Nas últimas décadas, um grande número de materiais tem sido estudado como biossorventes para a remoção de metais de soluções. Entre a biomassa morta já foram estudados materiais como por exemplo: resíduos agrícolas (Bernardo *et al.*, 2009), tais como resíduos de chá e café, cascas de noz e de amendoim, pele de amendoim, materiais celulósicos modificados, algodão modificado quimicamente, sabugo de milho e sabugo de milho modificado, casca de arroz, resíduos de maçã, borra de café, casca de eucalipto (Ghodbane e Hamdaoui, 2008), cascas modificadas (Gaballah e Kilbertus, 1998), fibras de lã, folhas de chá, agulhas de pinheiro, carvão, lenhina modificada (Miretzky e Cirelli, 2010), cascas de banana e laranja (Schiewer e Iqbal, 2010), produtos à base de coco (Bhatnagar *et al.*, 2010), e outros diferentes subprodutos agrícolas (Demirbas, 2008).

As algas são um outro exemplo de biomassa natural e renovável que atraiu a atenção de muitos investigadores como um organismo a ser testado e usado como novo biossorvente para iões metálicos. As vantagens em aplicar as algas como biossorventes incluem o facto de estarem disponíveis em grandes quantidades, o seu baixo custo, a elevada capacidade de sorção de metais e de se obter uma qualidade razoavelmente regular dos efluentes tratados (Apiratikul e Pavasant, 2008). Na literatura é possível encontrar um grande número de trabalhos de investigação aplicados à biossorção de metais utilizando

como bioissorvente a biomassa de algas. Exemplos de artigos recentes incluem a bioissorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando uma concentração de 20 g/L de bioissorvente e um pH de 5 (Fu e Wang, 2011). Os autores deste estudo reportaram que a alga conseguiu um máximo de remoção para o Cu^{2+} e para o Zn^{2+} no valor de 1,46 e 1,97 mmol/g, respectivamente (Fu e Wang, 2011).

Para o caso específico da remoção de mercúrio de águas, já foram estudados alguns bioissorventes, como por exemplo miolo de coco (Anirudhan *et al.*, 2008), farelo de trigo (Farajzadeh e Monji, 2004), pó de lentilhas (Shun-Xing *et al.*, 2010), cascas de eucalipto (Ghodbane e Hamdaoui, 2008), entre outros.

Em 2008, Anirudhan e colaboradores (Anirudhan *et al.*, 2008) prepararam um novo adsorvente (PGCP-COOH) com um grupo funcional carboxílico no final da cadeia, sintetizado a partir do miolo de coco, e testaram a capacidade deste bioissorvente modificado para remover mercúrio de soluções aquosas usando a técnica de vaso fechado, estudando a cinética e o equilíbrio do processo. O bioissorvente modificado exibiu um elevado potencial de remoção para o mercúrio, com valores de remoção superiores a 99,0% num intervalo de pH entre 5,5 e 8,0. Os autores verificaram ainda, que a percentagem de sorção de mercúrio aumentou de 62,3% para 99,9% com o aumento da concentração de PGCP-COOH de 0,5 para 5,0 g/L. O bioissorvente foi regenerado quantitativamente usando uma solução de HCl 0,2 M e reutilizado em mais três ciclos consecutivos (Bhatnagar *et al.*, 2010).

Farajzadeh e Monji (Farajzadeh e Monji, 2004) relataram o uso de farelo de trigo para a remoção de mercúrio de soluções aquosas e os resultados obtidos pelos autores foram bastante promissores. Os ensaios foram realizados em vaso fechado, e o tempo de equilíbrio foi atingido aos 20 minutos e a um pH de 5. A quantidade de mercúrio sorvido foi de 70 mg/g.

Shun-Xing e colaboradores, 2010, utilizaram pó de lentilha (*Lemna minor*) para remover mercúrio orgânico e inorgânico de soluções aquosas e concluíram que este bioissorvente tem uma excelente capacidade de remoção de ambas as formas de mercúrio (Shun-Xing *et al.*, 2010). O seu baixo custo, aliado a uma excelente capacidade de remoção, fazem deste bioissorvente, um material muito promissor. Os autores verificaram ainda, que o modelo de Langmuir se ajusta aos valores de sorção do mercúrio inorgânico, metilmercúrio e etilmercúrio pelo pó de *L. minor*. Os autores reportaram que nos ensaios

cujas concentrações iniciais de mercúrio inorgânico e orgânico eram inferiores a 12 µg/L e 50 µg/L, respetivamente, após 40 minutos em contacto com o biossorvente, as concentrações residuais de mercúrio alcançaram o critério legal estipulado pela USEPA para água potável (<1 µg/L) e para descargas de águas residuais (10 µg/L), respetivamente.

Ghodbane e Hamdaoui, 2008 usaram casca de eucalipto para a remoção de mercúrio de meios aquosos a diferentes temperaturas, e os resultados obtidos pelos autores demonstraram que este tipo de biomassa é também muito eficiente na diminuição da concentração do metal (Ghodbane e Hamdaoui, 2008). A capacidade máxima de sorção obtida foi de 33,1; 33,2 e 34,6 mg/g a 20, 30 e 40°C, respetivamente. Os autores concluíram ainda que o modelo de equilíbrio que melhor se ajusta ao processo de sorção é o de Langmuir e os dados experimentais mostraram conformidade com o modelo cinético da equação de pseudo segunda ordem para diferentes concentrações iniciais do metal.

Na Tabela 3 estão esquematizados alguns dos trabalhos já realizados na remoção de mercúrio por biossorção.

Tabela 3 - Alguns dos trabalhos publicados sobre a remoção de mercúrio por bio sorventes.

Biossorvente	Resultados	Autores, ano
Polianilina/ácidos húmicos	O máximo de sorção de mercúrio calculado foi de 671 mg/g. A remoção ótima de mercúrio foi observada a um pH de 5,0-7,0.	(Li <i>et al.</i> , 2011)
Pó de lentilha (<i>Lemna minor</i>)	Excelente capacidade de remoção de mercúrio orgânico e inorgânico. Para concentrações iniciais de mercúrio inorgânico e orgânico de 12 µg/L e 50 µg/L obtenção de concentrações residuais inferiores ao critério da USEPA para água potável e para descargas de águas residuais, respetivamente.	(Shun-Xing <i>et al.</i> , 2010)
Samambaia	A sorção ocorre através das espécies neutras e o estado de ionização do sorvente é que determina o processo de remoção. A presença de outros metais ou a modificação da força iónica da solução não influencia na remoção de mercúrio, que é fortemente afetada pela presença de iões cloreto.	(Carro <i>et al.</i> , 2010)
Casca de eucalipto	A capacidade máxima de sorção foi de 33,1; 33,2 e 34,6 mg/g a 20, 30 e 40°C, respetivamente.	(Ghodbane e Hamdaoui, 2008)

Biossorvente	Resultados	Autores, ano
Miolo de coco	<p>Remoção para o mercúrio, com valores superiores a 99,0% num intervalo de pH de 5,5 a 8,0.</p> <p>A percentagem de adsorção de mercúrio aumentou de 62,3% (31,2 mg/g) para 99,9% (4,99 mg/g) com o aumento da concentração de PGCP-COOH (grupo funcional adicionado ao material) de 0,5 para 5,0 g/L.</p>	(Anirudhan <i>et al.</i> , 2008)
Materiais industriais	<p>A capacidade de remoção de mercúrio pelos resíduos industriais é de alguns décimos de miligramas por grama de sorvente, enquanto para o carvão ativado e para a pozolana este valor é da ordem de 1 mg/g de sorvente.</p> <p>Para uma concentração de mercúrio inferior a 3000 µg/L a pozolana mostrou a maior capacidade de remoção.</p>	(Di Natale <i>et al.</i> , 2006)
Células de levedura de cerveja (levedura de fundo, <i>Saccharomyces cerevisiae</i> subsp. <i>Uvarum</i>)	<p>O processo de bioadsorção foi rápido; 80% da bioadsorção ocorreu em 60 minutos e o equilíbrio foi alcançado por volta dos 90 minutos.</p> <p>A capacidade máxima de bioadsorção de mercúrio obtida foi de 115 mg/g a 35°C.</p> <p>Os resultados sugerem que o processo de quimisorção possa ser o passo limitante da velocidade do processo de bioadsorção.</p> <p>A capacidade de bioadsorção em águas residuais artificiais foi de 76,2 mg/g.</p>	(Yavuz <i>et al.</i> , 2006)

Biossorvente	Resultados	Autores, ano
Microalgas (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)	<p>O máximo de adsorção para o mercúrio foi alcançado a um pH de 6,0.</p> <p>A capacidade máxima de adsorção das microalgas para iões de mercúrio foi de $72,2 \pm 0,7$ mg/g de biomassa seca.</p> <p>A análise por FTIR da biomassa revelou a presença de grupos amina, carboxílicos, hidroxílicos e carbonilos, os quais foram responsáveis pela biossorção dos metais.</p>	(Tuzun <i>et al.</i> , 2005)
Farelo de trigo	<p>Foram realizadas experiências em vaso fechado, em que o tempo de equilíbrio foi atingido aos 20 minutos e a um pH de 5,0.</p> <p>A capacidade de adsorção foi de 70 mg/g para o mercúrio.</p> <p>O farelo de trigo tratado (com solução de cloreto de sódio) remove 88% do mercúrio em solução.</p>	(Farajzadeh e Monji, 2004)
Cinza de casca de arroz	<p>Quanto mais fina a cinza de casca de arroz, maior é a percentagem de iões de mercúrio que são sorvidos no material.</p> <p>A capacidade de adsorção é maior e mais rápida que em outros métodos.</p>	(Feng <i>et al.</i> , 2004)

1.4. Cortiça

A cortiça é a casca exterior do sobreiro (botanicamente denominado de *Quercus Suber L.*), que é extraída periodicamente da árvore, geralmente todos os 9-12 anos. O sobreiro é uma árvore nobre com características muito especiais, uma vez que é a única árvore cuja casca se regenera após a extração (Fernandes *et al.*, 2010). O sobreiro é muito abundante em vários países da região do Mediterrâneo, que souberam tirar partido das propriedades da cortiça e desenvolveram a atividade de produção das rolhas de cortiça para a indústria do vinho (APCOR, 2010). Portugal tem uma posição de liderança neste sector devido à qualidade e quantidade de rolhas de cortiça produzidas, o que equivale a 50% do consumo total pela indústria do vinho em todo o Mundo. Para além das rolhas, a cortiça é também utilizada como isolamento térmico e acústico em paredes e pisos, decoração, indústria automóvel (cortiça com borracha), entre outros usos (Villaescusa *et al.*, 2002, Amorim, 2007).

Nunca é demais relembrar as propriedades únicas da cortiça que nenhum outro produto, natural ou artificial, conseguiu até hoje igualar ou ultrapassar, e que fazem com que a cortiça seja um material adequado para uma grande variedade de aplicações. Este material anisotrópico tem uma combinação de propriedades únicas tais como: baixa densidade, impermeabilidade a líquidos e a gases, elasticidade e compressibilidade, excelente isolante térmico (baixa condutividade térmica) e acústico, combustão lenta (resistência ao fogo) e elevada resistência ao atrito (alto coeficiente de fricção) (APCOR, 2010, Fernandes *et al.*, 2010).

A cortiça, tal como a madeira, é um material lenhocelulósico, composto por uma complexa mistura de ácidos gordos e álcoois orgânicos pesados, com o nome de suberina (poliéster alifático representado na Figura 4, presente em $\cong 45\%$, m/m na constituição da cortiça), taninos ($\cong 6\%$, m/m), polissacarídeos (celulose e hemicelulose, $\cong 12\%$, m/m), lenhina ($\cong 27\%$, m/m) e alcanos (Villaescusa *et al.*, 2002). O conteúdo mineral é baixo ($\cong 5\%$, m/m), sendo o cálcio o elemento mais abundante (0,038 – 0,625%, m/m), seguido do fósforo, ferro, magnésio e alumínio. O interior da cortiça é composto por uma ligação complexa entre pequenas células de suberina, preenchidas com uma mistura gasosa quase idêntica à do ar. Cada centímetro cúbico de cortiça contém, em média, 40 milhões de células, existindo numa rolha de cortiça cerca de 800 milhões de células (Amorim, 2007).

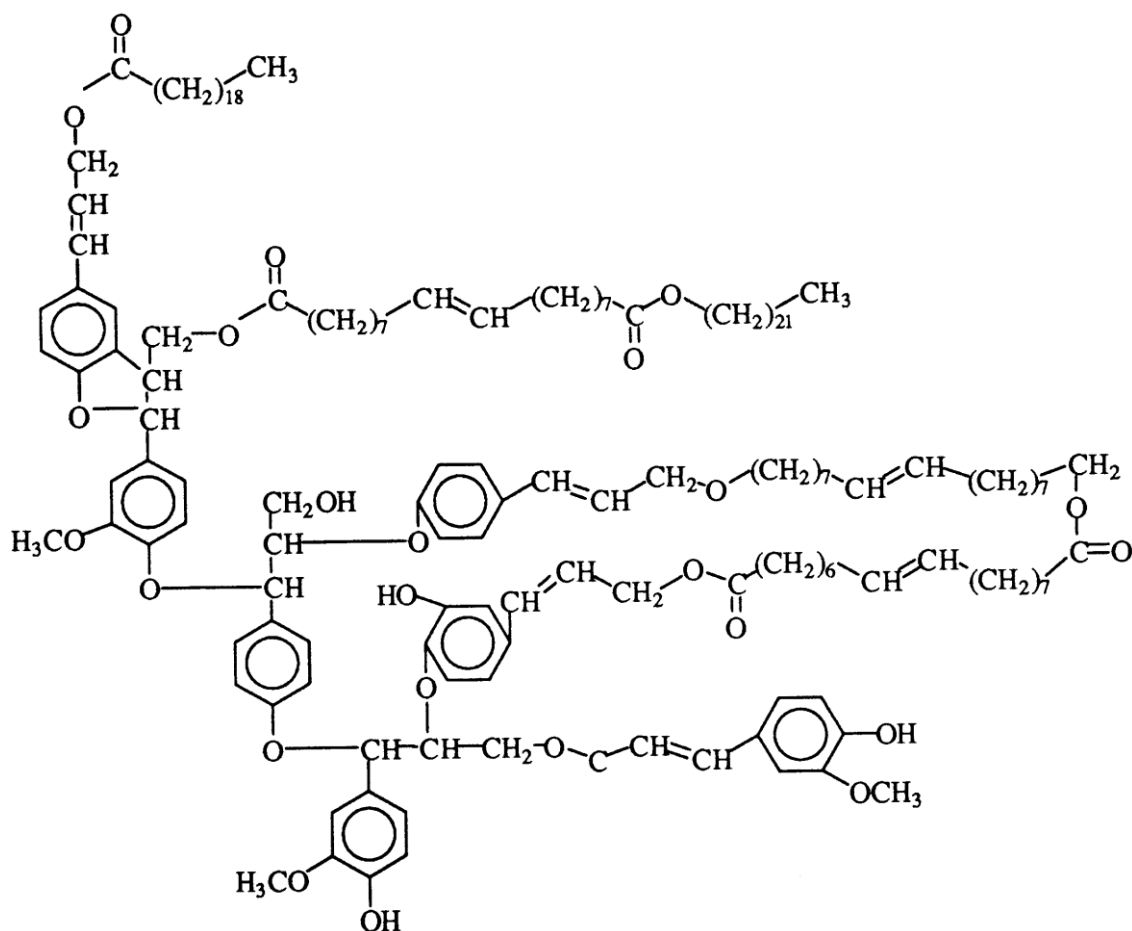


Figura 4 - Esquema proposto para a estrutura da suberina [adaptado de (Cordeiro *et al.*, 1998)].

Apesar de a cortiça ter muitas aplicações, apenas uma parte da produção, 70 a 80% é utilizada, sendo a restante rejeitada pela indústria (Domingues, 2005). Devido à enorme quantidade de matéria-prima que não é aproveitada (5 000 a 8 000 toneladas), tem-se observado nos últimos anos a uma tentativa de valorização dos subprodutos da cortiça. O subproduto mais importante providenciado pelos diferentes processos da indústria de cortiça é o pó de cortiça, o qual tem um elevado valor calorífico, servindo como matéria-prima para alimentar as caldeiras nos processos industriais.

Na última década, o pó de cortiça tem também sido estudado como biossorvente para a remoção de poluentes, devido principalmente ao elevado número de grupos funcionais da cortiça (Chubar *et al.*, 2004). Para além disso, o pó de cortiça como é um resíduo, tem baixo valor comercial, sendo por isso considerado um biossorvente de baixo custo (Fernandes *et al.*, 2010).

Chubar e colaboradores, em 2004, utilizaram a cortiça como biossorvente para a remoção dos metais (Cu, Zn e Ni), e concluíram que a cortiça apresenta capacidades de sorção tecnologicamente aceitáveis para os íons metálicos investigados. A capacidade de sorção alcançada pela cortiça para o níquel foi superior às capacidades de sorção atingidas com outros biossorventes presentes na literatura. Os autores deste estudo mostraram também que os grupos carboxílicos têm um papel importante na ligação do Cu(II) e do Ni(II) e são os únicos locais de ligação para o Zn(II) (Chubar *et al.*, 2003, Chubar *et al.*, 2004).

Em 2002, Machado e colaboradores utilizaram o pó da cortiça para a remoção de crômio trivalente(III) e concluíram que apesar de a biossorção ser lenta é favorecida com um aumento no pH e conseguiram reduzir a concentração de Cr(III) de 10 mg/L para valores inferiores a 1,5 mg/L, com uma concentração de material em solução de 4 g/L. Com este estudo, os autores demonstraram que a cortiça pode ser utilizada para remover o crômio de soluções aquosas (Machado *et al.*, 2002). A cortiça também foi testada na remoção de crômio hexavalente de soluções aquosas, por Fiol e colaboradores (Fiol *et al.*, 2003). Este estudo revelou que a cortiça apresenta uma boa capacidade de biossorção, o que levou os autores a concluir que a cortiça é um bom biomaterial para ser utilizado como biossorvente de baixo custo para a remoção de Cr(VI) (Fiol *et al.*, 2003).

Psareva e colaboradores (Psareva *et al.*, 2005) utilizaram a cortiça para a biossorção de urânio, onde testaram o pré-tratamento do biossorvente com ácido clorídrico. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a afinidade para a remoção de urânio aumenta com a lavagem da cortiça com ácido.

Mais recentemente, López-Mesas e colaboradores (2011), utilizaram a cortiça para a remoção de chumbo e cádmio. Os autores concluíram que a cortiça é um eficiente biomaterial, útil para a remoção de Pb(II) e Cd(II) de soluções aquosas sem ser necessário modificar a estrutura química ou a morfologia do biossorvente. Os autores verificaram ainda que numa mistura dos dois metais, existe competição entre eles pelos locais ativos da cortiça levando a uma menor remoção do Cd(II) (López-Mesas *et al.*, 2011).

Apesar de já existirem alguns trabalhos com a utilização da cortiça como biossorvente para metais, os estudos ainda são escassos e nenhum dos trabalhos até agora realizados incidiu sobre o tratamento de águas contaminadas por mercúrio. Os bons resultados obtidos para os outros metais e a ausência de estudos com mercúrio motivaram-

nos para estudar a eficiência deste biomaterial para a remoção de mercúrio de soluções aquosas e de águas naturais.

1.5. Objetivos do trabalho

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade da cortiça em remover mercúrio de soluções aquosas contaminadas com o metal. Este trabalho pretende assim contribuir para a identificação de bio sorventes de baixo custo com potencial para futura aplicação em efluentes industriais e em águas residuais, e que possam ser uma alternativa ao carvão ativado comercial para a remoção de mercúrio de soluções aquosas.

Para atingir o objetivo descrito, considerou-se relevante realizar as seguintes tarefas:

- Usar e comparar três tipos de cortiça: cortiça proveniente de rolhas usadas em garrafas de vinho, cortiça natural e cortiça funcionalizada com grupos carboximetilo ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$).
- Avaliar a influência da granulometria e da massa de bio sorvente, assim como da concentração inicial de mercúrio na cinética da reação e na capacidade de remoção de mercúrio por parte destes materiais.
- Estudar o desempenho da cortiça na presença de dois contaminantes em solução (mercúrio e cádmio)
- Avaliar a eficiência da cortiça para remover mercúrio de águas naturais - água do mar e água do rio.

Capítulo 2.

Materiais e Metodologias Experimentais

2.1. Reagentes e equipamentos utilizados

Os reagentes utilizados durante a realização de todo o trabalho experimental foram de qualidade analítica, obtidos de fornecedores de produtos químicos comerciais e usados sem qualquer purificação adicional. Na preparação de todas as soluções foi utilizada água de qualidade ultrapura. Na tabela 4 encontra-se todo o material e equipamento utilizado.

Tabela 4 - Material e equipamento utilizado na realização deste trabalho.

Material e consumíveis	Fornecedor	Aplicação
Nitrato de mercúrio(II) 1000 mg/L	Spectrosol® BDH	Preparação de soluções e de padrões de calibração
Nitrato de cádmio(II) 1000 mg/L	Merck	Preparação de soluções
Ácido nítrico 65%	Merck	Lavagem de material e preparação de padrões
Cloreto de estanho(II) di-hidratado	Merck	Análise de mercúrio
Ácido clorídrico 37%	Riedel-de Haën/ Merck	Análise de mercúrio
Hidróxido de sódio	José M.G. Santos	Ajuste do pH
Filtros acetato de celulose	Sartorius Stedium	Filtração das amostras
Equipamento	Marca	Modelo
Espectroscopia de fluorescência atômica de vapor frio:		
▪ Gerador de vapor frio	PSA	10.003
▪ Detetor de fluorescência atômica	PSA	Merlin 10.023
Microbalança	Sartorius	M5P
Balança analítica	Mettler	AE 200
Medidor de pH	Anatron	300
Sistema de água ultrapura	Millipore	-
Placa de agitação magnética	Fisher Scientific	FB 15002
Micropipeta	Eppendorf	-
Seringa	Lyra	-

Equipamento	Marca	Modelo
Unidades de filtração	Millipore 10	-
Espectrofotômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente	Jobin Yvon	70 Plus
Microscópio eletrônico de varrimento	-	S-4100 HITACHI
Espectrofotômetro de absorção no infravermelho	-	Mattson 7000
Difratômetro de raios-X	Philips	X'Pert

2.2. Preparação da cortiça

As rolhas de cortiça usadas foram cortadas em pequenos pedaços com a ajuda de uma faca, que posteriormente foram moídos num moinho de café até obter uma granulometria o menor possível. O pó de cortiça obtido foi homogeneizado e peneirado numa torre de peneiros com os crivos de 2, 1, 0,5 e 0,2 mm. As frações utilizadas neste trabalho foram a fração < 0,2 mm e a fração < 1 mm e > 0,5 mm (Figura 5).



Figura 5 - Frações granulométricas da cortiça utilizadas no trabalho: < 0,2 mm e < 1 mm e > 0,5 mm.

Após a obtenção das frações foi realizada uma breve caracterização do pó da cortiça (< 0,2 mm) proveniente das rolhas. As características morfológicas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Este sistema está acoplado a microscopia

eletrônica dispersiva (EDS), permitindo a identificação dos elementos inorgânicos mais abundantes. Antes da análise por SEM, as amostras de cortiça foram cobertas com uma fina camada de carbono e durante a análise foi aplicada uma tensão de aceleração de elétrons de 20 kV.

O espectro de absorção no infravermelho (FT-IR) foi obtido num espectrómetro no modo de transmissão e utilizando pastilhas de KBr, numa faixa espectral variando a frequência entre 4000 e 280 cm^{-1} .

As partículas de cortiça foram ainda identificadas por difração de raios-X de pós, usando o difractómetro de raios-X equipado com uma fonte de radiação monocromática de Cu K α .

A cortiça natural e a cortiça funcionalizada com grupos carboximetilo foram gentilmente cedidas pelo professor Armando Silvestre do Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro.

2.3. Remoção de mercúrio de soluções aquosas

2.3.1. Condições experimentais

Com o objetivo de estudar a remoção de mercúrio de soluções aquosas utilizando como material bioissorvente cortiça proveniente de rolhas usadas, cortiça natural e cortiça funcionalizada com grupos carboximetil, foram realizados ensaios de remoção em vaso fechado, à temperatura ambiente, em balões de 2 L previamente lavados com ácido nítrico ($\cong 2\%$, v/v), nos quais se adicionou água ultrapura, uma quantidade adequada de solução de metal e um volume pré-determinado de uma solução de NaOH 0,1 M para que o pH da solução estivesse compreendido numa gama entre 6 e 8, perfazendo-se o volume posteriormente com água ultrapura.

As soluções de mercúrio foram preparadas por diluição da solução padrão comercial do metal, de concentração 1000 mg/L. Sempre que se justificou, devido ao facto do fator de diluição ser muito grande, preparou-se um padrão intermédio de 10 mg/L, a partir do qual se obtiveram as soluções de trabalho.

As concentrações iniciais de mercúrio estudadas ao longo do trabalho corresponderam ao atual valor máximo permitido para a descarga de efluentes e águas residuais (50 µg/L) e um valor dez vezes superior (500 µg/L).

Após a preparação das soluções para os ensaios de remoção realizados em vaso fechado, foi efetuada uma primeira recolha para confirmação da concentração inicial de mercúrio ($t=0$) e de seguida foi adicionada a cortiça, mantendo-a em contacto, sob agitação magnética constante, com a solução de metal durante todo o ensaio (Figura 6). A cortiça adicionada foi previamente pesada na microbalança ou na balança analítica, dependendo da quantidade de bioissorvente que se pretendeu estudar, e que ao longo do trabalho variou entre 35 a 500 mg.

Posteriormente foram recolhidas amostras a tempos diferentes e pré-determinados (geralmente 15 e 30 minutos, 1, 2, 4, 6 e 8 horas no primeiro dia do ensaio e de 24 em 24 horas nos restantes dias). A recolha da solução a diferentes tempos foi efetuada até se atingir o equilíbrio, *i.e.* até que a concentração de mercúrio em solução permanecesse praticamente constante.

As amostras de solução foram recolhidas usando uma seringa de vidro e filtradas numa unidade de filtração através de um filtro de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm (Figura 6). As amostras de solução foram recolhidas para frascos de vidro Schott de 25 mL, e foram acidificadas com 25 µL de ácido nítrico (65%, m/v). As amostras foram analisadas no próprio dia de recolha e mantidas no frigorífico a 4°C até ao momento de análise. Antes de cada recolha a unidade de filtração, o filtro e a seringa foram lavadas com água acidificada (ácido nítrico \cong 2%, v/v) e posteriormente com uma pequena porção de solução, que foi filtrada e de seguida rejeitada.

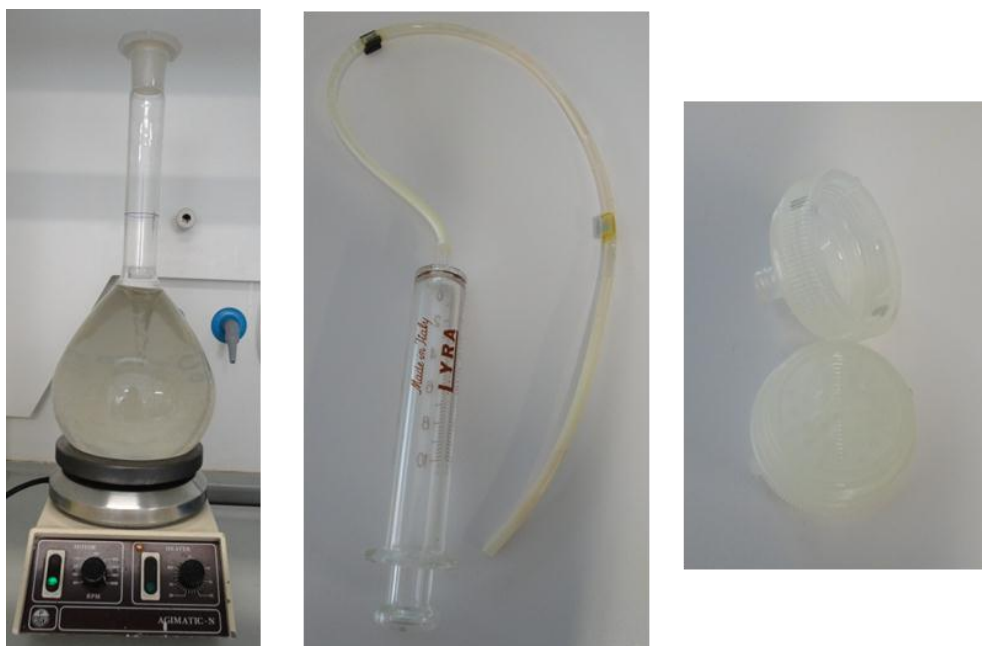


Figura 6 - Conjunto experimental usado na experiência em vaso fechado.

Nos ensaios em que se estudou a presença em simultâneo de dois poluentes (mercúrio e cádmio), para além da análise de mercúrio foi também realizada a determinação da concentração de cádmio. As amostras para a análise do cádmio foram recolhidas exatamente da mesma maneira que para o mercúrio, a única diferença é que após filtração, a amostra foi introduzida em tubos de fundo cónico de poliestireno e foram guardadas no frigorífico até serem enviadas para o Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro onde foram quantificadas por ICP-AES. As concentrações iniciais de mercúrio e cádmio nestes ensaios corresponderam ao atual valor máximo permitido para a descarga de efluentes e águas residuais (respetivamente, 50 e 200 $\mu\text{g/L}$) e dez vezes mais esse valor (500 e 2000 $\mu\text{g/L}$). Os ensaios realizados ao longo deste trabalho incluíram o estudo de:

- (i) Três tipos de cortiça (cortiça proveniente de rolhas usadas, cortiça natural e cortiça funcionalizada com grupos carboximetilo).
- (ii) Duas granulometrias das diferentes cortiças.
- (iii) Várias massas de material sorvente.
- (iv) Duas concentrações iniciais de mercúrio.
- (v) O efeito do cádmio na remoção do mercúrio pela cortiça.

Este conjunto de ensaios permitiu selecionar qual o tipo de cortiça mais eficiente e quais as condições ótimas para se obter uma remoção de mercúrio apropriada e num tempo razoável. Nas Tabelas 5 e 6 encontram-se esquematizadas as combinações de condições experimentais utilizadas nos ensaios realizados.

Tabela 5 - Massas e concentrações utilizadas nas experiências.

Cortiça (pó)	Massa (mg \pm 0.001 mg)	Concentração Hg²⁺ (μg/L)
Rolhas	35,12	50
	35,20	
	50,74	
	50,57	
	100,1	
	201,9	
	200,1	
	519,3	
	50,42	
	502,0	
Funcionalizada	35,10	50
	201,5	
	200,9	
	50,68	500
	500,4	
Natural	35,30	50
	200,9	
	200,2	
	50,21	500
	503,0	

Tabela 6 - Massas e concentrações utilizadas nas experiências com a cortiça granulada.

Cortiça (Granulada)	Massa (mg \pm 0,001 mg)	Concentração Hg ²⁺ (µg/L)
Rolhas	32,40	50
Funcionalizada	35,20	
Natural	32,40	

As condições experimentais utilizadas para estudar a eficiência de remoção da cortiça proveniente de rolhas usadas em misturas binárias (dois metais) e em águas naturais encontram-se, respetivamente, nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Condições experimentais utilizadas nas experiências de remoção de mercúrio na presença de cádmio.

Cortiça	Massa (mg \pm 0.001 mg)	Concentração Hg ²⁺ (µg/L)	Concentração Cd ²⁺ (µg/L)
Rolhas	50,73	50	200
	50,38		
	50,63		
	50,12	500	2000
	51,45		

Tabela 8 - Condições experimentais utilizadas nas experiências com águas naturais.

Cortiça	Tipo de água	Massa (mg \pm 0.001 mg)	Concentração Hg ²⁺ (µg/L)
Rolhas	mar	500,0	50
	rio	500,1	

A maior dificuldade encontrada nestas experiências foi a baixa concentração de mercúrio (µg/L) usada neste trabalho, uma vez que os processos de adsorção do metal aos diferentes contentores utilizados e as contaminações podem comprometer seriamente os

resultados. Por esta razão e para quantificar possíveis contaminações e a quantidade de mercúrio que foi perdida por adsorção nos balões, no material de recolha, no processo de filtração e ao longo do tempo (*e.g.* volatilização), foram realizados brancos (ensaio realizado exatamente nas mesmas condições, mas sem metal) e controlos (ensaio realizado exatamente nas mesmas condições, mas sem bioissorvente).

2.3.2. Lavagem do material

Antes de realizar o trabalho experimental, todo o material de laboratório utilizado nos ensaios foi lavado adequadamente para evitar contaminações e minimizar a adsorção do mercúrio aos diferentes contentores.

Todo o material de uso comum foi lavado de acordo com o seguinte procedimento sequencial: água da torneira/água destilada/ácido nítrico a 25%, v/v, durante 12 horas/água destilada. O material de uso mais específico, nomeadamente os frascos de recolha das amostras, foi lavado de acordo com um procedimento sequencial ligeiramente diferente: água da torneira/ácido nítrico concentrado (65%, m/v) durante 24 horas/água da torneira/água destilada/ácido nítrico 25%, v/v durante 12 horas/água ultra pura. Após o procedimento de lavagem, todo o material foi seco à temperatura ambiente e armazenado protegido do ar.

Durante o trabalho experimental, foi feita a verificação do processo de lavagem dos frascos de recolha, enchendo os frascos com água ultrapura e procedendo à sua análise após algumas horas de contacto. Como os valores de concentração de mercúrio foram bastante inferiores a 1 µg/L, concluiu-se que o processo de lavagem adotado é adequado, e não contribui com contaminações para a análise de mercúrio.

2.4. Técnicas analíticas e controlo de qualidade

2.4.1. Quantificação de Hg^{2+} em solução

Muitas técnicas têm sido utilizadas para a quantificação de mercúrio em amostras ambientais. As técnicas mais comuns incluem a espectrofotometria de absorção atômica com vapor frio (CV-AAS, do inglês *cold vapour atomic absorption spectroscopy*); a espectrofotometria de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS, do inglês *cold vapour atomic fluorescence spectroscopy*); pré-concentração com amálgama de ouro; cromatografia gasosa com deteção por captura eletrónica (GC-ECD, do inglês *gas chromatography with an electron capture detector*); e análise por ativação de neutrões (NAA, do inglês *neutron activation analysis*) (Rood e Sanford, 1999).

Neste trabalho a quantificação de mercúrio foi feita utilizando a técnica de espectrofotometria de fluorescência atômica com vapor frio. Esta técnica tem-se revelado muito adequada devido à sua sensibilidade, seletividade e simplicidade na determinação de elementos com elevada volatilidade, como é o caso do mercúrio.

A fluorescência atômica ocorre quando os eletrões dos átomos de mercúrio atômico decaem do estado excitado para o estado fundamental, emitindo então radiação fluorescente (Figura 7). Esta radiação é utilizada para a quantificação da sua concentração (Skoog *et al.*, 1996), uma vez que a quantidade de energia emitida é proporcional à concentração do analito na amostra. Na fluorescência atômica, o emissor é colocado perpendicularmente ao resto do sistema, impedindo a deteção da radiação da fonte emissora assim como possíveis interferências.

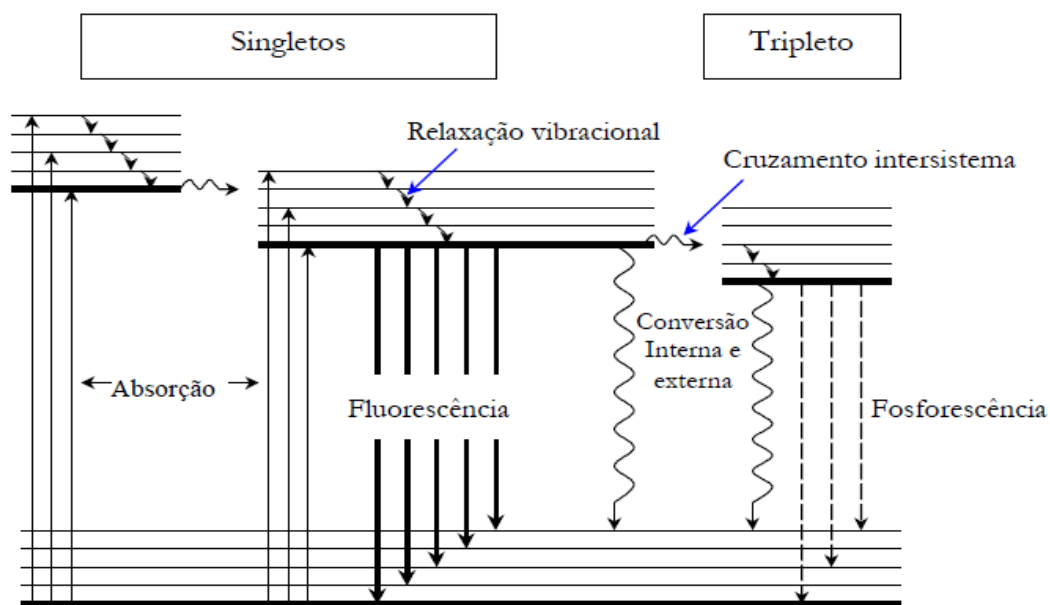


Figura 7 - Esquema de excitação e decaimento dos elétrons nos átomos.

O sistema CV-AFS utilizado neste trabalho está representado na Figura 8 e inclui três fluxos de líquidos distintos (amostra, branco e redutor), duas bombas peristálticas, uma válvula de mistura, uma célula de separação gás/líquido, uma membrana de secagem, um detector de fluorescência e um computador com *software* apropriado.

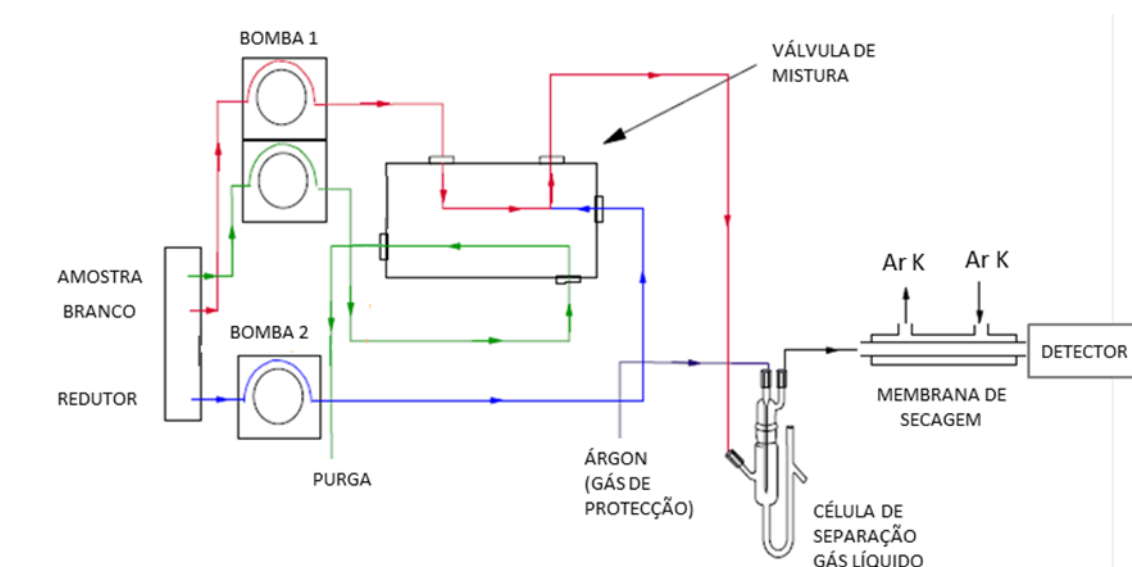


Figura 8 - Representação esquemática do processo de análise de mercúrio por CV-AFS.

O agente redutor utilizado é uma solução aquosa de cloreto de estanho(II) a 2%, m/v, em ácido clorídrico a 10%, v/v e o branco é água ultrapura. A amostra, a água e o cloreto de estanho são bombeados dos frascos onde estão armazenados por uma bomba peristáltica, que trabalha continuamente e a um caudal constante, sendo que as soluções são bombeadas nas proporções corretas requeridas pela reação química. O caudal para a solução de cloreto de estanho é de 2,4-3,0 mL/minuto enquanto para a amostra e para o branco é entre 7,2-7,4 mL/minuto. As soluções são misturadas na válvula de mistura e os íons Hg^{2+} presentes na amostra, são reduzidos para o estado de oxidação 0 (Hg^0), por ação do agente redutor. Em seguida, a mistura resultante e os produtos gasosos formados são continuamente bombeados para a célula de separação gás/líquido, onde uma corrente de argônio é borbulhada na amostra, de modo a que o Hg^0 formado em solução passe para a membrana de secagem, para remover qualquer vapor de água que possa ter sido gerado e que pudesse interferir na fluorescência. Por fim o vapor de mercúrio gerado é transportado por uma corrente de argônio para o detetor. Para que se proceda à detecção e quantificação da fluorescência é necessário uma fonte de radiação monocromática, ultravioleta ($\lambda = 257,3$ nm para o presente caso), que excite o mercúrio atômico.

A quantificação de mercúrio foi feita através de uma curva de calibração, com a obtenção inicial de três leituras para cada padrão. A gama de trabalho utilizada na quantificação do mercúrio foi de 0 a 0,5 $\mu\text{g/L}$ e os padrões utilizados para a construção da curva de calibração tinham concentrações de 0; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,5 $\mu\text{g/L}$. Após a obtenção de uma curva de calibração com uma boa relação linear entre a intensidade do sinal e a concentração dos padrões ($r > 0,999$), procedeu-se à análise das amostras (*e.g.* Figura 9). Todas as amostras foram analisadas em triplicado e, entre cada amostra, foram efetuadas duas análises do branco. A cada quatro amostras,

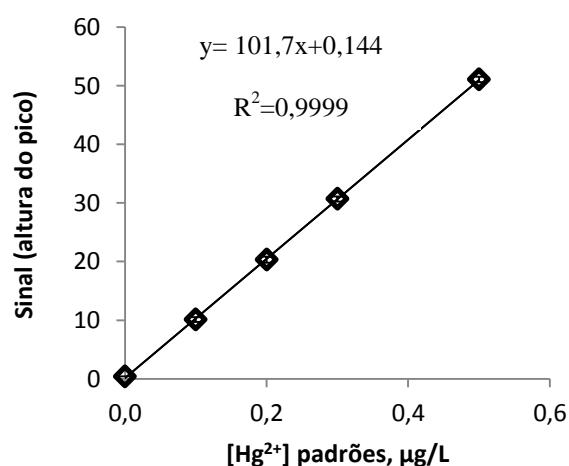


Figura 9 - Exemplo de uma curva de calibração de Hg^{2+} .

foi efetuada uma verificação dos padrões de calibração, através da leitura em duplicado de dois padrões. No final do dia de trabalho fez-se uma verificação de toda a reta de calibração, sendo cada padrão analisado duas vezes.

2.4.2. Controlo de qualidade

O Controlo de Qualidade Analítica (C.Q.A) consiste num conjunto de procedimentos, técnicas e estratégias, que devem ser implementados e executados para assegurar maior confiança nos resultados analíticos.

No decorrer deste trabalho, teve-se a preocupação de determinar alguns parâmetros que pudessem garantir a qualidade dos resultados obtidos na remoção e quantificação de mercúrio. Através dos valores obtidos na leitura dos padrões para a reta de calibração, foi possível determinar a precisão, a exatidão, o limite de deteção e o de quantificação dos processos analíticos que estão a ser utilizados. Após isto, podem-se implantar as cartas de controlo que, em suma, consistem num “retrato” do desempenho da técnica analítica (Miller e Miller, 2000).

❖ Curva de calibração

Como foi mencionado anteriormente, a concentração de mercúrio em solução foi quantificada usando uma curva de calibração com cinco padrões. Visto que o declive e a ordenada na origem variam todos os dias, foram realizadas curvas de calibração por cada dia de determinação da concentração de mercúrio. As curvas de calibração e as correspondentes equações da reta foram obtidas no Microsoft Excel 2010 e na Tabela 9 são apresentados alguns dos valores obtidos para dias consecutivos de análise.

Tabela 9 - Valores do declive, da ordenada na origem e do coeficiente de determinação das retas de calibração de mercúrio obtidas em dias consecutivos de análise.

Dia	Declive	Ordenada na origem	R²
1	84,5	0,561	0,9996
2	93,6	0,310	0,9996
3	102,0	0,468	0,9996
4	124,0	-0,086	0,9998

Dia	Declive	Ordenada na origem	R ²
5	119,8	0,335	0,9999
6	111,7	0,320	0,9995
7	118,4	0,559	0,9998

❖ Limites de detecção e de quantificação

Os limites especificam e definem os extremos inferiores e superior da curva de calibração. Como extremos inferiores temos os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). O extremo superior muitas vezes é expresso pelo maior padrão utilizado na curva de calibração. O limite de detecção traduz a menor quantidade de analito que pode ser detetada com confiança estatística. Esta concentração pode ser facilmente reconhecida como sendo distinta do valor referente ao branco da amostra. O limite de quantificação é a menor quantidade de analito que pode ser rigorosamente quantificada com precisão e exatidão bem definidas.

Para determinar o limite de detecção e o limite de quantificação, analisou-se o branco, realizando pelo menos dez leituras e aplicaram-se as seguintes expressões:

$$LD = x_0 + 3,3 \times \sigma_0 \quad (1)$$

$$LQ = x_0 + 10 \times \sigma_0 \quad (2)$$

Em que x_0 é a média aritmética da concentração medida para uma série de brancos, preparados de forma independente e σ_0 é o desvio padrão associado a x_0 . Os valores obtidos no âmbito da realização deste trabalho foram de 0,023 ng/mL para o LD e 0,048 ng/mL para o LQ.

❖ Precisão

A precisão do método analítico indica o grau de proximidade relativa dos valores obtidos através da repetição dos ensaios analíticos.

A imprecisão de uma medida está relacionada com a dispersão dos valores obtidos e pode ser quantificada através de estimativas paramétricas, o desvio padrão (σ_0), o coeficiente de variação (% CV) ou desvio padrão relativo (% DPR), que é dado por:

$$\% CV = 100 \times \frac{\sigma_0}{x_0} \quad (3)$$

Em que x_0 representa o valor médio do nível de concentração a que se refere a estimativa, que neste caso foi a média de uma série de medições (≥ 10) sobre a mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade (mesmo operador, mesma amostra, mesmo equipamento, mesmo método). A precisão alcançada para o método usado neste trabalho foi de 3,4% que se encontra dentro do critério de aceitação estipulado pelo laboratório onde foi efetuado o trabalho ($< 5\%$).

❖ Exatidão

A exatidão mede a proximidade do valor obtido (x_{lab}) em relação ao valor correto (x_v) e pode ser estimada através do erro relativo (% ER) – quociente entre o erro absoluto e o valor correto:

$$\% ER = 100 \times \left(\frac{x_{lab} - x_v}{x_v} \right) \quad (4)$$

Para esta estimativa, também se utilizou uma média de uma série de medições de um padrão. O erro relativo calculado foi de 0,10%. Neste trabalho foi estabelecido que o valor do erro relativo (desvio do valor obtido em relação ao valor verdadeiro) deve estar abaixo dos 5%, o que foi verificado.

❖ Cartas de controlo

As cartas de controlo são uma ferramenta estatística importante para reconhecer a estabilidade estatística de um determinado processo. Estas consistem na representação da quantidade em diagnóstico em relação à quantidade desejada e aos respetivos limites estatísticos. A representação gráfica da carta de controlo consiste numa linha central que representa o valor de referência ou pretendido (valor médio da variável em estudo); as linhas de aviso (valor médio $\pm 2\sigma$) e as linhas de ação (valor médio $\pm 3\sigma$) que alertam para a eventualidade do fenómeno em estudo poder apresentar um desvio significativo em relação ao valor de referência.

Neste trabalho foi realizada uma carta de controlo para verificar a estabilidade da sensibilidade (declive) do método analítico. Na Figura 10, está representada a carta de

controle para o declive, obtida para as retas de calibração efetuadas ao longo dos ensaios, e que fornece informação acerca do controlo do processo; ao observar a carta obtida, verifica-se que o processo está sob controlo.

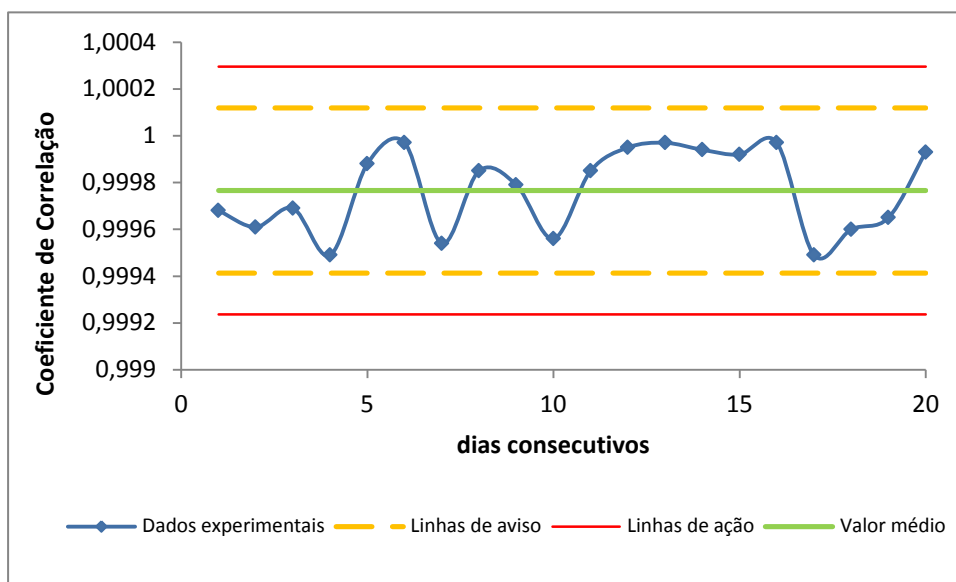


Figura 10 - Carta de controlo para a sensibilidade (declive) do equipamento de CV-AFS.

2.5. Modelação do processo de remoção de metais de soluções aquosas

Os modelos matemáticos podem descrever o comportamento dos processos de adsorção em diferentes condições experimentais. A avaliação de um sistema de adsorção sólido-líquido é geralmente baseada em dois tipos de investigação: modelos de equilíbrio e modelos cinéticos (Wang e Chen, 2009, Saha e Orvig, 2010).

Quando uma determinada massa de material adsorvente (fase sólida) está em contacto com um determinado volume de uma solução, com uma concentração conhecida em iões metálicos (fase líquida), a adsorção dos iões pelo material começa por reduzir a concentração em iões metálicos na solução. Este processo ocorre até que o equilíbrio entre as duas fases seja alcançado (Demirbas, 2008). No equilíbrio, a distribuição de iões metálicos entre o material sólido e a solução depende da capacidade do material e das condições experimentais utilizadas. A cinética do processo de remoção indica a velocidade de captação ou remoção dos iões metálicos desde que o material e a solução são postos em

contacto (t_0) até ao equilíbrio (t_e). Neste intervalo de tempo, a concentração em iões metálicos no material adsorvente (q_t) aumenta enquanto a concentração na fase líquida (C_t) diminui.

Nas experiências realizadas em vaso fechado, uma determinada massa (M) do material adsorvente a testar é colocada em contacto com um determinado volume (V_L) de solução de metal, com uma concentração inicial (C_0), sob agitação e a uma temperatura constante.

A quantidade de metal absorvido pelo material sólido deve igualar a quantidade de metal removido da solução, ou, em termos matemáticos:

$$q_t M = V_L (C_0 - C_t) \quad (5)$$

Como os valores de M , V_L e C_0 são conhecidos e C_t pode ser avaliado experimentalmente, da equação 5 é possível calcular os valores de q_t correspondentes aos valores de C_t determinados ao longo do tempo, até se atingirem os valores de equilíbrio (q_e e C_e). No equilíbrio, a percentagem de remoção de metal pode ser avaliada da seguinte forma:

$$\% \text{remoção} = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad (6)$$

As equações 5 e 6 foram utilizadas, respetivamente, para determinar a quantidade de mercúrio por grama de cortiça (q_t , mg/g) e a percentagem de remoção de metal (%).

Muitos dos processos de adsorção são dependentes do tempo. Para compreender a dinâmica das interações dos solutos com as fases sólidas e prever a sua evolução com o tempo, é importante conhecer a cinética desses processos. A cinética de adsorção mostra uma grande dependência com as características químicas e/ou físicas do material adsorvente.

Vários modelos cinéticos foram sugeridos para descrever a ordem da reação de sistemas de adsorção baseados na concentração da solução. A equação de pseudo primeira ordem ou modelo cinético de Lagergren's e a equação de pseudo segunda ordem, são geralmente os modelos mais utilizados para descrever o processo de adsorção (Wang e Chen, 2009).

2.5.1. Modelo de Lagergren ou de pseudo primeira ordem

A equação de pseudo primeira ordem usada para sistemas de adsorção líquido/sólido, baseado na capacidade do sólido, é a equação de Lagergren (Saha e Orvig, 2010). Esta equação, é uma das mais utilizadas para a adsorção de uma fase líquida por um soluto, e é expressa por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

onde q_e (mg/g) e q_t (mg/g) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e ao tempo t , respetivamente e k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem de Lagergren (Saha e Orvig, 2010, Farooq *et al.*, 2010, Wang e Chen, 2009, Aksu, 2005).

Após estabelecer as condições limite de $q_t=0$ para $t=0$ e de $q_t=q_e$ para $t=t$, a integração da equação 7 dá origem à equação 8, que foi utilizada para ajustar os dados experimentais da remoção de mercúrio ao longo do tempo e para estimar q_e (mg/g) e k_1 (h^{-1}):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

2.5.2. Modelo de pseudo segunda ordem

A equação de pseudo segunda ordem também é baseada na capacidade de adsorção da fase sólida, e ao contrário do primeiro modelo descrito, geralmente prevê o comportamento do sistema em toda a gama de adsorção (Aksu, 2005). Assumindo que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no sorvente, a lei cinética pode ser escrita do seguinte modo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

onde k_2 (g/mg h) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem (Saha e Orvig, 2010, Farooq *et al.*, 2010, Wang e Chen, 2009, Aksu, 2005). Após integração e aplicação das condições fronteira (de $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_e$) a equação 9 transforma-se na equação 10 que foi utilizada para ajustar os dados experimentais da remoção de mercúrio ao longo do tempo e para estimar q_e (mg/g) e k_2 (g/mg h):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

As constantes de velocidade de pseudo primeira e segunda ordem (k_1 e k_2), os valores de q_e nas equações (8) e (10) e os correspondentes coeficientes de determinação (R^2) foram obtidos através de regressão não linear utilizando o *software* GraphPad Prism 5 (versão trial). Este programa utiliza o método de ajuste dos “Mínimos Quadrados” e o algoritmo de Marquardt e Levenberg para minimizar a função.

Capítulo 3.

Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da cortiça

Sendo objetivo principal deste trabalho a utilização da cortiça como material bioissorvente para a remoção de mercúrio de águas, começou-se por efetuar uma breve caracterização deste material. A eficácia de sorção de um material é geralmente avaliada pela quantidade que este pode remover de um determinado composto, o que por sua vez depende das características do bioissorvente, tais como estrutura física (por exemplo área superficial, volume e distribuição dos seus poros) e características químicas da superfície (grupos funcionais). Neste trabalho, efetuou-se a determinação de alguns parâmetros no pó de cortiça obtido das rolhas (fração < 0,2 mm).

O espectro de FT-IR obtido para o pó de cortiça encontra-se representado na Figura 11 e é semelhante ao espectro da suberina apresentado numa publicação de Cordeiro e colaboradores (Cordeiro *et al.*, 1999). O espectro apresenta uma banda larga a 3450 cm^{-1} correspondente às ligações O-H; os picos a 1032 e a 1090 cm^{-1} correspondem às ligações C-H e C-O que dizem respeito aos polissacarídeos presentes na cortiça; o pico a 1610 e a 1512 cm^{-1} advêm das vibrações da ligação C=C do anel aromático pertencente à lenhina; os picos a 2924 e a 2850 cm^{-1} juntamente com os picos a 1464 e a 1373 cm^{-1} correspondem às ligações C-H, indicando a prevalência da natureza alifática; a $1161\text{-}1257\text{ cm}^{-1}$ há duas bandas correspondentes a O=C-O e a 1741 cm^{-1} ocorrem as vibrações da ligação C=O típicas de um grupo éster alifático, todas correspondentes à suberina (Figura 4) e consistente com a sua natureza polimérica (Rocha *et al.*, 2001, Cordeiro *et al.*, 1999, Cordeiro *et al.*, 1998).

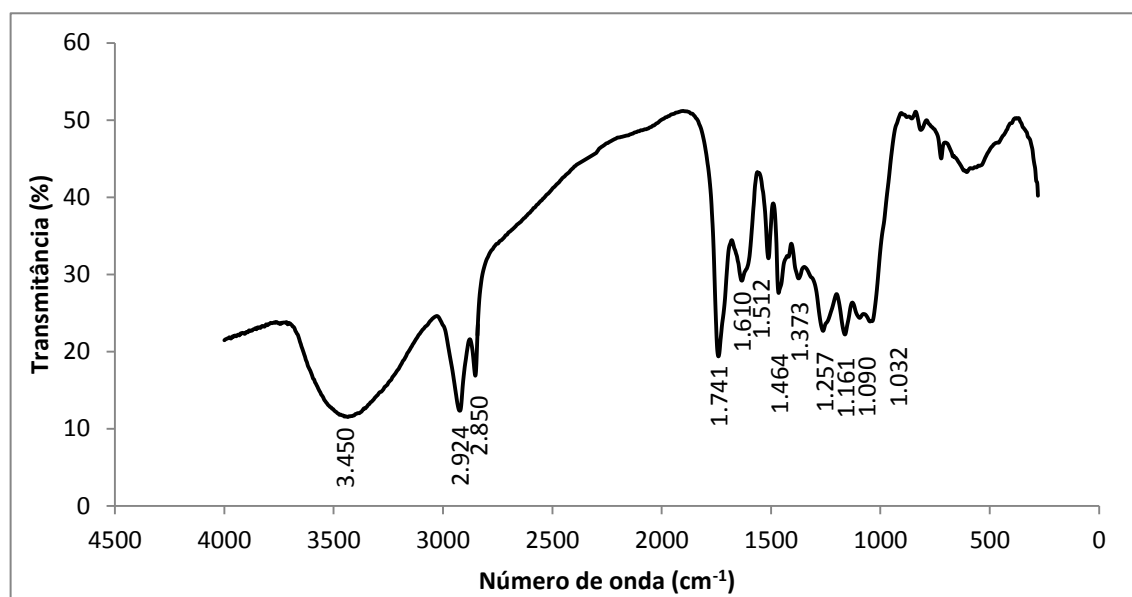


Figura 11 - Espectro de FT-IR das rolhas cortiça em pó.

A morfologia do pó de cortiça foi examinada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e é apresentada na Figura 12. As imagens SEM confirmam que a cortiça apresenta um tecido homogêneo de paredes celulares finas, regularmente arranjadas sem espaço intercelular, e que as células são prismas retangulares, sobretudo pentágonos e hexágonos como a estrutura de uma colmeia (Fernandes *et al.*, 2010). A microscopia eletrônica de varrimento utilizada tem acoplado a microscopia eletrônica dispersiva (EDS), que permitiu a identificação dos elementos inorgânicos mais abundantes no material, sendo eles zircônio (Zr), potássio (K), silício (Si), titânio (Ti), cloro (Cl) e cálcio (Ca). No entanto, estes elementos não se encontram em percentagens significativas comparativamente com os compostos orgânicos.

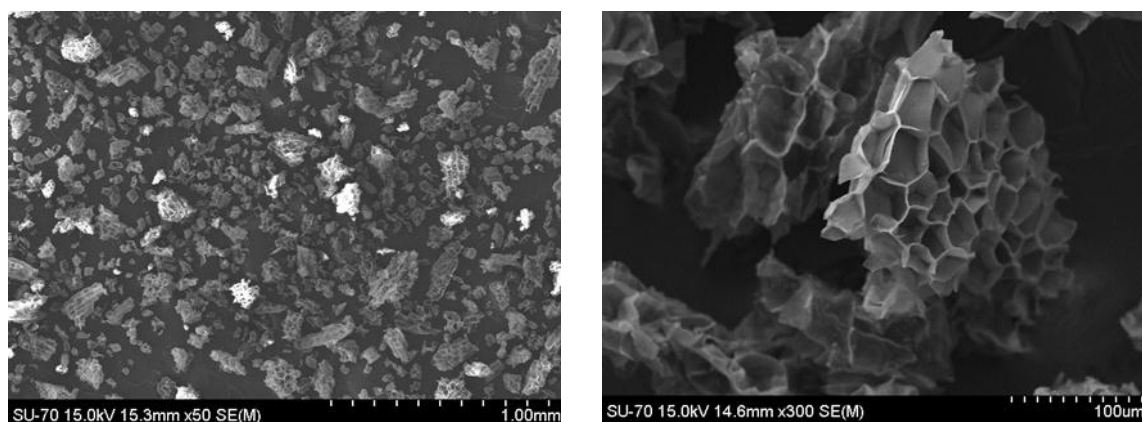


Figura 12 - Imagens de SEM da superfície do pó de rolhas de cortiça para diferentes ampliações.

A difração de raios-X permite verificar se um determinado sólido apresenta ou não uma estrutura cristalina. O difratograma obtido para a cortiça está apresentado na Figura 13 e permite confirmar que a cortiça é uma substância amorfa.

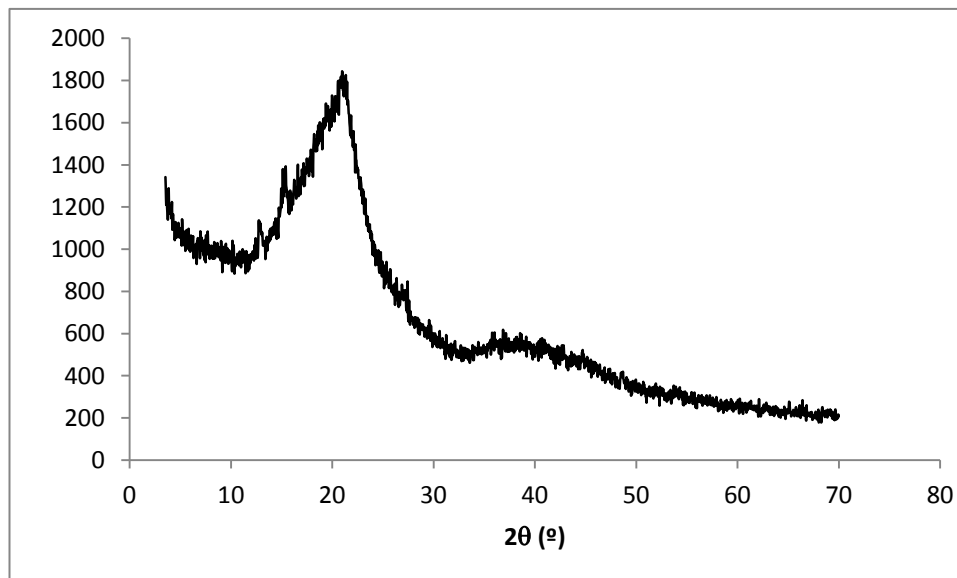


Figura 13 - Difratograma de raios-X do pó de rolhas de cortiça.

3.2. Remoção de mercúrio de soluções aquosas

3.2.1. Efeito dos diferentes tipos de cortiça

Para comparar os três tipos de cortiças foram realizadas experiências com aproximadamente a mesma massa de material de cada uma das diferentes cortiças ($M \approx 35$ mg) e a concentração inicial de metal correspondeu à concentração máxima de mercúrio atualmente permitida por lei para descargas de efluentes e de águas residuais ($C_0 = 50$ µg/L), ou seja, no primeiro ensaio de remoção de mercúrio pelos três tipos de cortiça utilizou-se uma razão $M/C_0 = 0,7$. O perfil das concentrações de mercúrio em solução obtido ao longo do tempo está ilustrado na Figura 14.

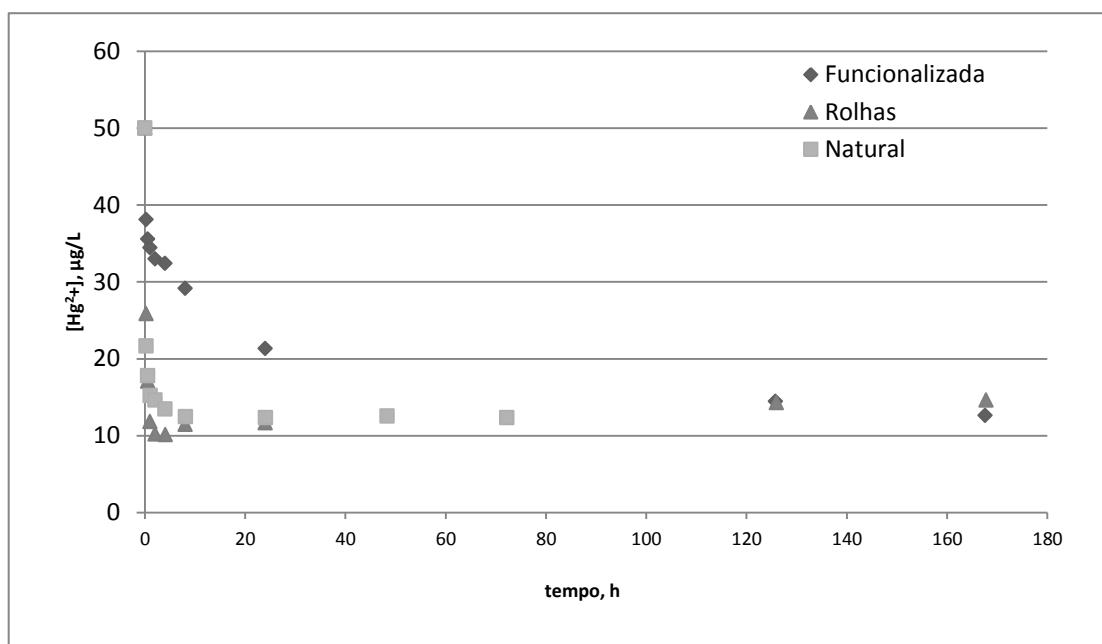


Figura 14 - Concentração de Hg^{2+} ($\mu g/L$) ao longo do tempo para os diferentes tipos de cortiça (condições experimentais: $50 \mu g Hg^{2+}/L$ e $35 mg$ de cortiça).

Pela análise da Figura 14, verifica-se que ocorreu uma diminuição na concentração de mercúrio em solução ao longo do tempo, para todos os tipos de cortiça estudados. Nas condições experimentais utilizadas, a eficiência de remoção não depende do tipo de cortiça utilizada, observando-se apenas que a cortiça natural necessita de menos tempo para atingir o equilíbrio. No equilíbrio, a concentração de mercúrio em solução foi de $12,4 \mu g/L$ no caso da cortiça natural, $12,6 \mu g/L$ no caso da utilização da cortiça funcionalizada e $14,6 \mu g/L$ no caso da cortiça proveniente das rolhas, verificando-se que nestas condições a aplicação da cortiça funcionalizada e da cortiça natural permite obter concentrações de mercúrio em solução da mesma ordem de grandeza do que a cortiça das rolhas. A cortiça natural removeu $75,3\%$ do mercúrio inicialmente presente na solução, a cortiça funcionalizada removeu cerca de $74,7\%$, enquanto a cortiça das rolhas removeu cerca de $71,9\%$ (Tabela 10).

Para comparar a cinética do processo de remoção para os diferentes tipos de cortiça, determinaram-se os parâmetros cinéticos referentes aos modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem. As constantes de primeira e de segunda ordem e os valores de q_e obtidos através do ajuste dos modelos aos dados experimentais são apresentados na Tabela 10. Na Figura 15 são apresentados os valores experimentais da quantidade de mercúrio bioissorvida por grama de cortiça ao longo do tempo e as curvas obtidas pelo ajuste aos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem. Através da Figura 15,

verifica-se que a quantidade de mercúrio por grama de bioissorvente (q_t) aumenta com o tempo para os três tipos de cortiça e que no equilíbrio as quantidades de mercúrio removidas pelos diferentes materiais (q_e) são muito semelhantes, no entanto é possível constatar através da Figura 15 que no caso da cortiça funcionalizada o equilíbrio poderá ainda não ter sido alcançado, uma vez que a quantidade de mercúrio removida por grama de sorvente parece ainda estar a aumentar. É possível também verificar através da Figura 15, que os modelos cinéticos de pseudo primeira e de pseudo segunda ordem se ajustam adequadamente aos dados experimentais para a cortiça natural e para a cortiça proveniente das rolhas, não se ajustando para a cortiça funcionalizada. Estes resultados sugerem que o mecanismo de remoção será semelhante para a cortiça natural e para a cortiça proveniente das rolhas, o que está de acordo com a natureza da superfície dos diferentes tipos de cortiça, uma vez que a cortiça funcionalizada será aquela que apresenta outro tipo de grupos funcionais à superfície. Os valores obtidos para as constantes de velocidade reforçam matematicamente que a cinética do processo de remoção é mais rápida no caso da aplicação da cortiça natural (Tabela 10).

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35 mg de cortiça).

Cortiça	q_e (mg/g) experimental	Remoção de Hg^{2+} (%)	Cinética de 1ª ordem			Cinética de 2ª ordem		
			q_e (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R_1^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.h)	R_2^2
Funcionalizada	2,13	74,7	$1,67 \pm 0,19$	$0,57 \pm 0,26$	0,676	$1,82 \pm 0,17$	$0,41 \pm 0,20$	0,812
Rolhas	2,01	71,9	$2,21 \pm 0,06$	$4,04 \pm 1,26$	0,960	$2,16 \pm 0,04$	$3,91 \pm 0,42$	0,984
Natural	2,13	75,3	$2,07 \pm 0,03$	$5,44 \pm 0,59$	0,987	$2,12 \pm 0,01$	$5,55 \pm 0,27$	0,999

Índices: 1 – referente ao modelo de 1ª ordem; 2 – referente ao modelo de 2ª ordem.

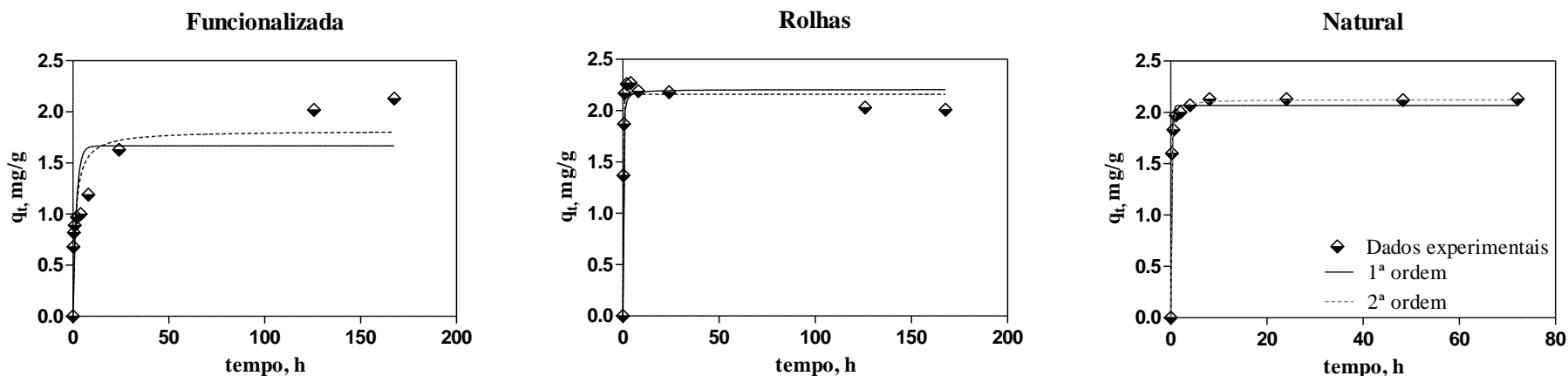


Figura 15 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35 mg de cortiça).

De modo a comparar os três tipos de cortiça em diferentes condições experimentais, realizaram-se ensaios em que se utilizou 50 e 500 mg de cada um dos tipos de cortiça e uma concentração inicial dez vezes a concentração máxima de mercúrio permitida por lei para descargas de efluentes e de águas residuais (500 µg/L).

A Figura 16 representa a concentração normalizada (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo ($C_0 \approx 500$ µg/L, $M \approx 50$ mg, razão $M/C_0 = 0,1$), para os três tipos de cortiças.

Pela análise da Figura 16, verifica-se que ocorreu uma diminuição na concentração de mercúrio em solução ao longo do tempo, para todos os tipos de cortiça estudados. À semelhança do ensaio anterior, constata-se que nas atuais condições experimentais a eficiência de remoção não depende do tipo de cortiça utilizado, verificando-se novamente, que a cortiça natural necessita de menos tempo para atingir o equilíbrio. No equilíbrio, a concentração de mercúrio em solução foi de 27,0 µg/L para a cortiça proveniente das rolhas, de 41,8 µg/L para a cortiça funcionalizada e de 50,0 µg/L para a cortiça natural.

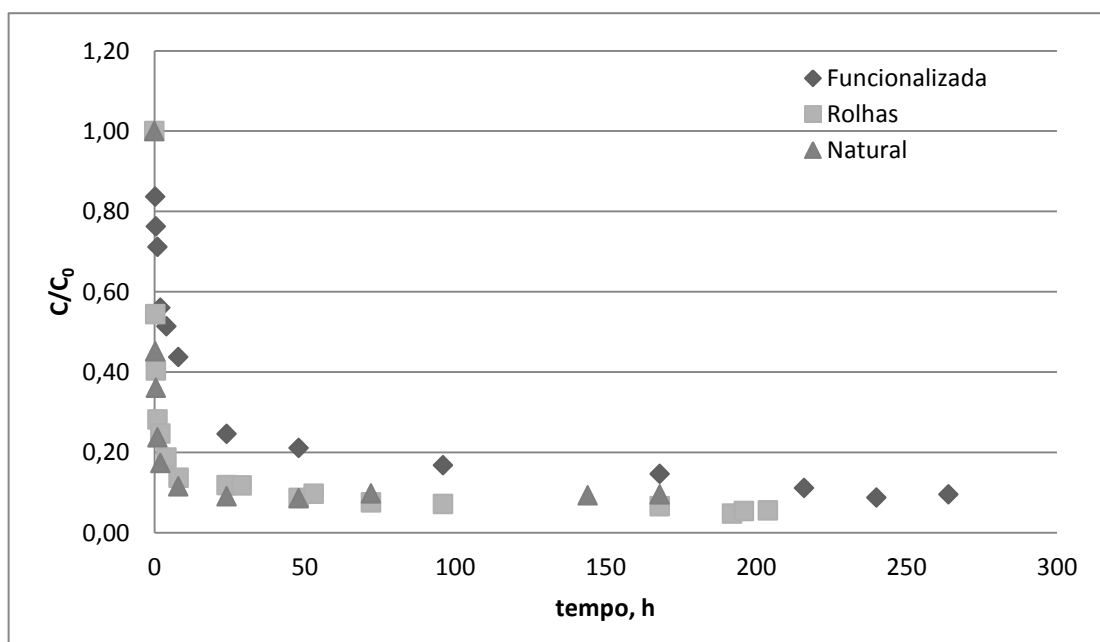


Figura 16 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo para os diferentes tipos de cortiça (condições experimentais: 500 µg Hg^{2+} /L e 50 mg de cortiça).

Estes resultados indicam que nas atuais condições experimentais, a cortiça das rolhas permite atingir concentrações mais baixas de mercúrio em solução que as restantes, apesar da cortiça natural atingir o equilíbrio mais cedo. A cortiça funcionalizada removeu

cerca de 90,5% do mercúrio inicialmente presente na solução, a cortiça natural removeu 90,5%, enquanto a cortiça das rolhas removeu cerca de 94,5% (Tabela 11).

Com o aumento da concentração inicial de mercúrio obtêm-se melhores percentagens de remoção, porque aumenta a força diretriz dos processos de transferência de massa, como consequência do maior número de iões presentes em solução. Nas condições utilizadas, o equilíbrio foi atingido às 72 horas no caso da cortiça natural e após as 200 horas no caso da cortiça proveniente das rolhas e da funcionalizada (Figura 16).

De um modo geral, os modelos cinéticos de pseudo primeira e de pseudo segunda ordem ajustam-se satisfatoriamente aos resultados experimentais obtidos para todos os tipos de cortiça (Figura 17), subestimando ligeiramente a quantidade de mercúrio bioissorvida no equilíbrio, relativamente à observada experimentalmente, como é possível constatar na Tabela 11. As constantes de primeira e de segunda ordem obtidas confirmam novamente que a cinética do processo de remoção é consideravelmente mais rápida quando o bioissorvente utilizado é a cortiça natural. Comparando a quantidade de mercúrio bioissorvida no equilíbrio para todos os tipos de cortiça com os resultados obtidos nas condições experimentais anteriores, verifica-se que utilizando uma concentração de mercúrio inicial superior, a quantidade de mercúrio sorvida aumenta de forma relevante.

Os resultados obtidos nestas condições experimentais sugerem que tanto a cortiça natural como a cortiça proveniente das rolhas apresentam capacidades de remoção semelhantes (*ca.* 19 mg/g).

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (± erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 500 µg Hg²⁺/L e 50 mg de cortiça).

Cortiça	q _e (mg/g) experimental	Remoção de Hg ²⁺ (%)	Cinética de 1ª ordem			Cinética de 2ª ordem		
			q _e (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ₁ ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.h)	R ₂ ²
Funcionalizada	15,7	90,5	14,4 ± 0,6	0,28 ± 0,06	0,918	15,0 ± 0,4	0,03 ± 0,01	0,968
Rolhas	18,4	94,5	17,4 ± 0,3	2,19 ± 0,27	0,948	17,8 ± 0,2	0,20 ± 0,02	0,989
Natural	18,9	90, 5	18,4 ± 0,4	3,02 ± 0,35	0,972	18,9 ± 0,1	0,29 ± 0,01	0,998

Índices: 1 – referente ao modelo de 1ª ordem; 2 – referente ao modelo de 2ª ordem.

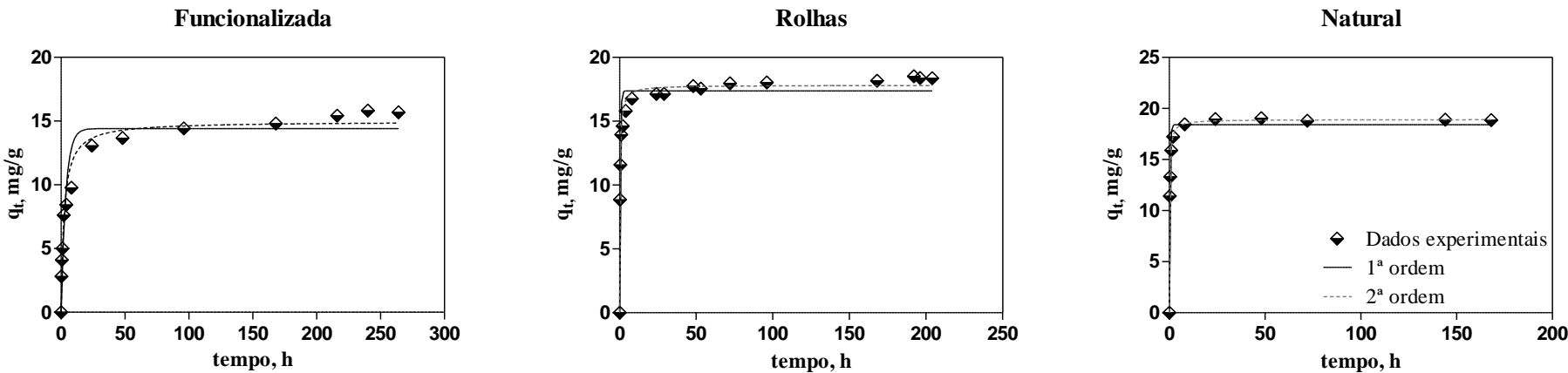


Figura 17 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça (condições experimentais: 500 µg Hg²⁺/L e 50 mg cortiça).

No terceiro ensaio com os três tipos de cortiça, utilizou-se uma concentração inicial de $C_0 \approx 500 \mu\text{g/L}$ de Hg^{2+} e $M \approx 500 \text{ mg}$ de material (razão $M/C_0 = 1$). Os resultados obtidos nestas condições experimentais estão representados na Figura 18.

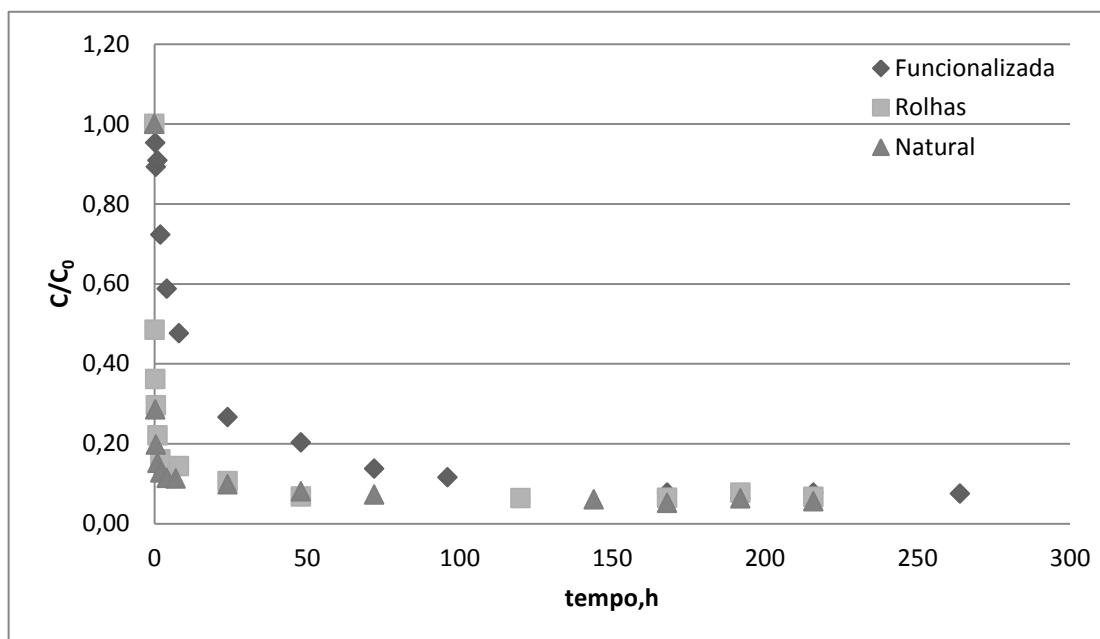


Figura 18 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo para os diferentes tipos de cortiça (condições experimentais: $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 500 mg de cortiça).

Como é possível verificar na Figura 18, nas atuais condições experimentais não se observam diferenças consideráveis entre a cortiça natural e a cortiça proveniente das rolhas, uma vez que ambas atingem o equilíbrio praticamente ao mesmo tempo e os valores da concentração de mercúrio em solução no equilíbrio são idênticos. Com a aplicação da cortiça funcionalizada conseguem-se obter valores de concentração de metal em solução da mesma ordem de grandeza do que com as outras duas cortiças, no entanto é necessário mais tempo para se atingir o equilíbrio. A concentração de mercúrio no equilíbrio para a cortiça funcionalizada foi de $22,4 \mu\text{g/L}$, para a cortiça das rolhas foi de $30,0 \mu\text{g/L}$ e para a cortiça natural foi de $25,3 \mu\text{g/L}$, ou seja, a cortiça funcionalizada removeu cerca de 92,6% do mercúrio inicialmente presente na solução, a cortiça natural removeu 94,4%, enquanto a cortiça obtida das rolhas removeu cerca de 93,4% (Tabela 12).

Comparando a quantidade de mercúrio removida no equilíbrio por grama de biossorvente para os três tipos de cortiça (Tabela 12), verifica-se que a diferença entre os valores não é relevante, principalmente entre a cortiça natural e a cortiça proveniente das

rolhas. Nas condições experimentais utilizadas, o equilíbrio foi atingido às 150 horas no caso da cortiça natural e da cortiça proveniente das rolhas e apenas às 200 horas no caso da cortiça funcionalizada (Figura 19).

À semelhança da experiência anterior, os modelos cinéticos de pseudo primeira e de pseudo segunda ordem ajustam-se satisfatoriamente aos dados experimentais, como é possível constatar na Figura 19, e o valor estimado, por ambos os modelos para a quantidade de mercúrio bioissorvida no equilíbrio para os três tipos de cortiça é próximo do valor obtido experimentalmente (Tabela 12).

Relativamente à experiência anterior verifica-se que um aumento da massa origina uma diminuição relevante no valor da quantidade de mercúrio bioissorvida por grama de cortiça e um ligeiro aumento da percentagem de remoção. Com valores de concentração inicial de mercúrio e de massas de bioissorvente mais elevados obtêm-se melhores percentagens de remoção, devido à maior força diretriz dos processos de transferência de massa e ao maior número de locais de bioissorção.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (± erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 500 µg Hg²⁺/L e 500 mg de cortiça).

Cortiça	q _e (mg/g) experimental	Remoção de Hg ²⁺ (%)	Cinética de 1ª ordem			Cinética de 2ª ordem		
			q _e (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ₁ ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.h)	R ₂ ²
Funcionalizada	1,11	92,6	1,06 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,979	1,13 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,995
Rolhas	1,68	93,4	1,54 ± 0,05	16,2 ± 5,10	0,877	1,61 ± 0,04	10,7 ± 2,70	0,951
Natural	1,70	94,4	1,64 ± 0,02	5,67 ± 0,58	0,982	1,66 ± 0,01	7,86 ± 0,72	0,996

Índices: 1 – referente ao modelo de 1ª ordem; 2 – referente ao modelo de 2ª ordem.

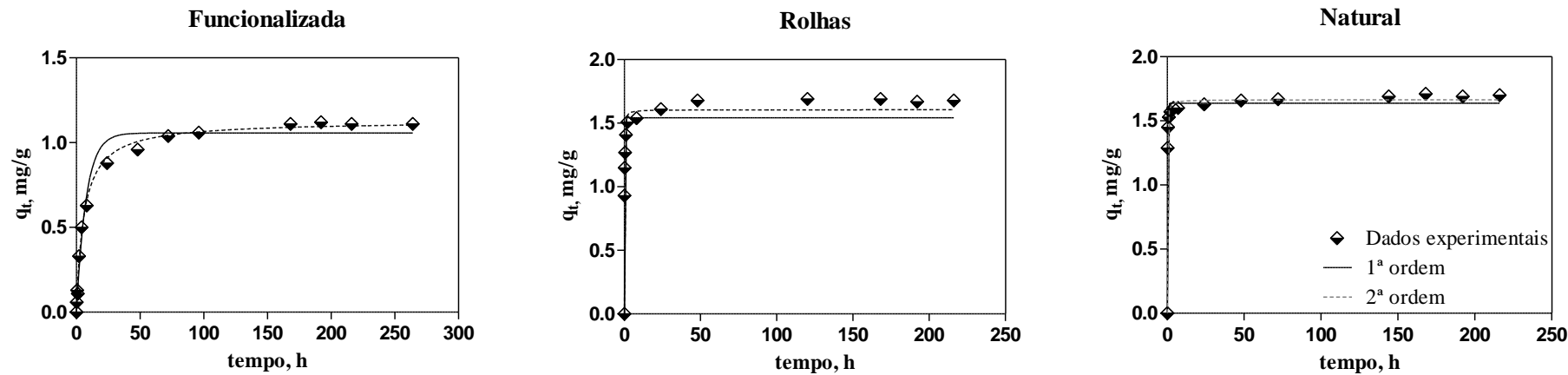


Figura 19 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça (condições experimentais: 500 µg Hg²⁺/L e 500 mg de cortiça).

Comparando a quantidade máxima de mercúrio bioissorvida para todos os tipos de cortiça para as razões M/C_0 estudadas (0,7; 0,1 e 1), verifica-se que quanto menor for a razão M/C_0 , maior é a quantidade de mercúrio bioissorvida por grama de cortiça (Figura 20).

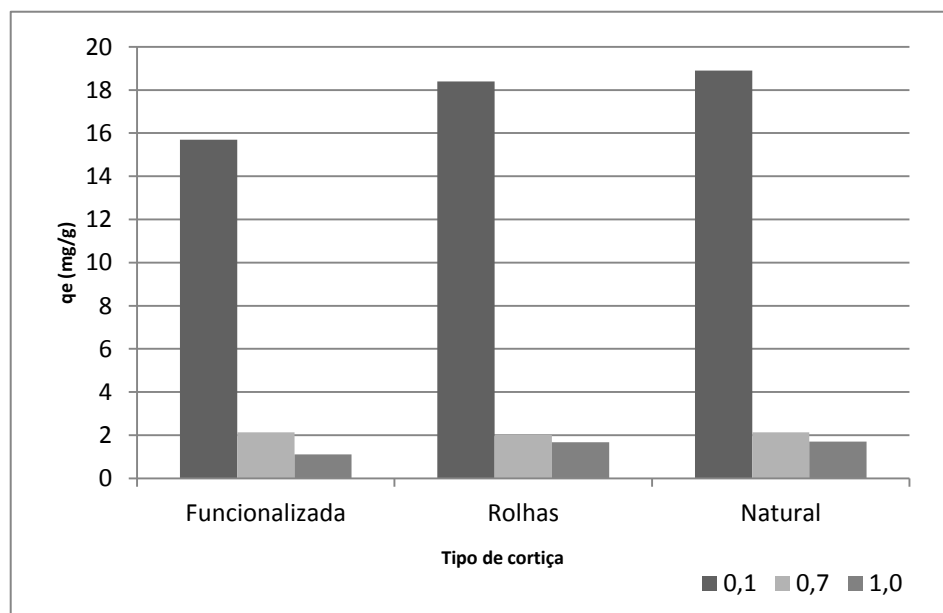


Figura 20 - Quantidade de mercúrio sorvida por grama de sorvente para diferentes razões M/C_0 (0,1; 0,7 e 1,0).

A globalidade dos resultados obtidos sugere que não existem diferenças relevantes entre os diferentes tipos de cortiça utilizados (Figura 20); no entanto, essas diferenças são ainda menores entre a cortiça natural e a cortiça proveniente das rolhas. Este facto indica que, principalmente estes dois tipos de cortiça, apresentam potencialidade para serem utilizados como bioissorventes no tratamento de águas contaminadas por mercúrio nas condições experimentais testadas.

3.2.2. Efeito da granulometria das partículas de cortiça

Existem estudos na literatura (Villaescusa *et al.*, 2002, Machado *et al.*, 2002, Wang e Chen, 2009, Nurchi e Villaescusa, 2008, Aksu, 2005, López-Mesas *et al.*, 2011) que indicam que a granulometria do sorvente pode influenciar significativamente a capacidade de sorção de um determinado material, uma vez que a granulometria das partículas está

correlacionada com a área superficial e consequentemente com o número de “locais de sorção”. De modo a avaliar a influência da granulometria das partículas de cortiça na remoção de mercúrio, foram realizados ensaios para os três tipos de cortiça utilizando a fração $< 1,0$ e $> 0,5$ mm. Com estes ensaios, pretende-se avaliar a capacidade que as cortiças com maior granulometria apresentam para descontaminar soluções aquosas de mercúrio. A concentração inicial de metal utilizada correspondeu à concentração máxima de mercúrio permitida por lei para descargas de efluentes e de águas residuais ($C_0 \approx 50$ $\mu\text{g/L}$) e para posterior comparação com a fração fina ($< 0,2$ mm) utilizaram-se ≈ 35 mg de cada tipo de cortiça. O perfil de concentrações de mercúrio em solução obtido ao longo do tempo está ilustrado na Figura 21.

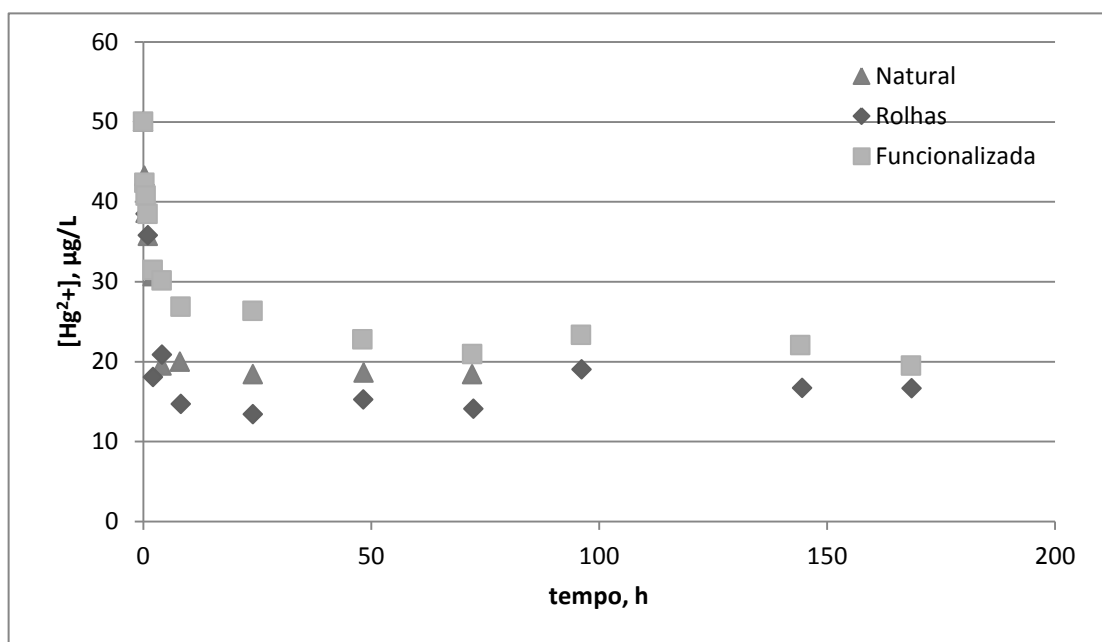


Figura 21 - Concentrações de mercúrio ($\mu\text{g/L}$) em solução para os diferentes tipos de cortiça de maior granulometria ao longo do tempo (condições experimentais: $50 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35 mg de cortiça).

Pela análise da Figura 21, verifica-se que à semelhança da fração mais fina ($< 0,2$ mm) ocorreu uma diminuição na concentração de mercúrio em solução ao longo do tempo, para todos os tipos de cortiça estudados. No equilíbrio, a concentração de mercúrio em solução foi de $19,5 \mu\text{g/L}$ no caso da cortiça funcionalizada, de $16,6 \mu\text{g/L}$ para a cortiça proveniente das rolhas e de $18,4 \mu\text{g/L}$ para a cortiça natural. À semelhança dos ensaios realizados com a fração mais fina das cortiças, os valores de concentração de mercúrio em

solução para os diferentes tipos de cortiça são todos da mesma ordem de grandeza; no entanto, pode-se salientar que a utilização da cortiça proveniente das rolhas, permitiu obter uma concentração residual de mercúrio mais baixa. A cortiça funcionalizada removeu cerca de 61,0% do mercúrio inicial, a cortiça natural removeu 63,2%, enquanto a cortiça das rolhas removeu cerca de 66,7% (Tabela 13). Em termos de quantidade de mercúrio bioissorvido por grama de cortiça obteve-se 1,8; 1,9 e 2,1 mg/g, respectivamente, para a cortiça natural, a cortiça funcionalizada e para a cortiça proveniente das rolhas (Tabela 13).

Estes resultados sugerem que a fração mais grossa ($< 1,0$ e $> 0,5$ mm) da cortiça proveniente das rolhas é a que apresenta maior potencialidade para aplicação no tratamento de águas nas condições experimentais utilizadas, apesar de necessitar de mais tempo que a cortiça natural para atingir o equilíbrio.

Na Figura 22 verifica-se que os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem não se ajustam aos resultados experimentais obtidos para a cortiça proveniente das rolhas nem para os da cortiça funcionalizada, mas ajustam-se satisfatoriamente para os da cortiça natural, para a qual se obteve um melhor coeficiente de determinação.

Nas atuais condições experimentais, observa-se que as constantes cinéticas são idênticas para os três tipos de cortiça, no entanto e de um modo geral são inferiores às constantes cinéticas obtidas para a fração $< 0,2$ mm, o que leva a concluir que o material granulado necessita de mais tempo para atingir o equilíbrio na remoção do mercúrio de solução.

Nas figuras 23, 24 e 25 apresentam-se os perfis de concentração de mercúrio em solução para as duas granulometrias estudadas.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo para as cortiças granuladas (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35 mg de cortiça).

Cortiça	q_e (mg/g) experimental	Remoção de Hg^{2+} (%)	Cinética de 1ª ordem			Cinética de 2ª ordem		
			q_e (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R_1^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.h)	R_2^2
Funcionalizada	1,88	61,0	$1,64 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,10$	0,929	$1,72 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,08$	0,970
Rolhas	2,06	66,7	$2,11 \pm 0,06$	$0,74 \pm 0,11$	0,960	$2,18 \pm 0,08$	$0,53 \pm 0,13$	0,939
Natural	1,80	63,2	$1,78 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,07$	0,979	$1,89 \pm 0,07$	$0,47 \pm 0,09$	0,974

Índices: 1 – referente ao modelo de 1ª ordem; 2 – referente ao modelo de 2ª ordem.

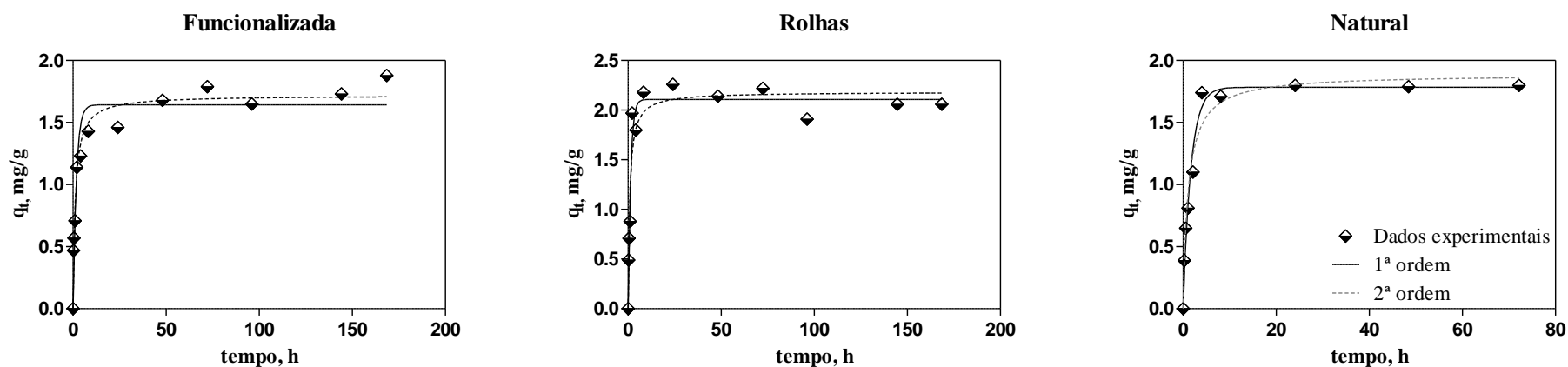


Figura 22 – Valores de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para os três tipos de cortiça granulada (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35 mg de cortiça).

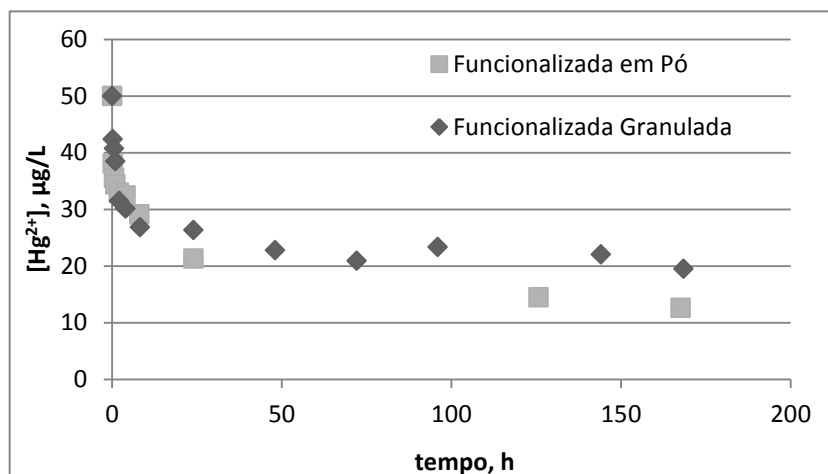


Figura 23 - Comparação dos perfis de concentração de mercúrio em solução ($\mu\text{g/L}$) ao longo do tempo para duas granulometrias da cortiça funcionalizada.

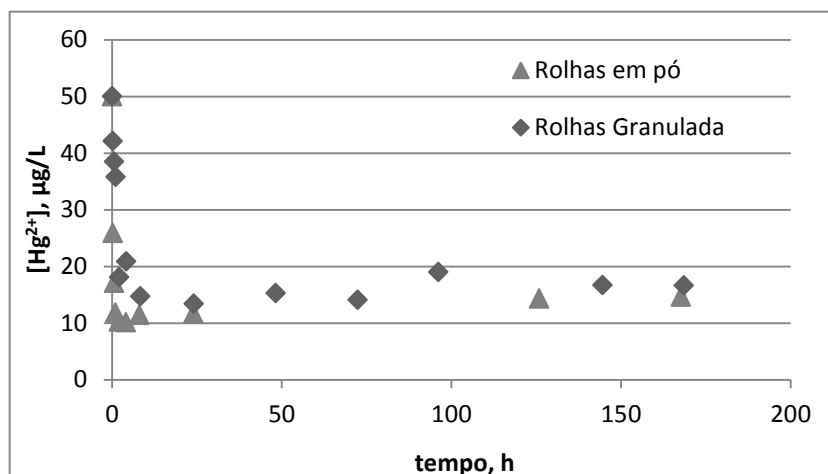


Figura 24 - Comparação dos perfis de concentração de mercúrio em solução ($\mu\text{g/L}$) ao longo do tempo para duas granulometrias da cortiça das rolhas.

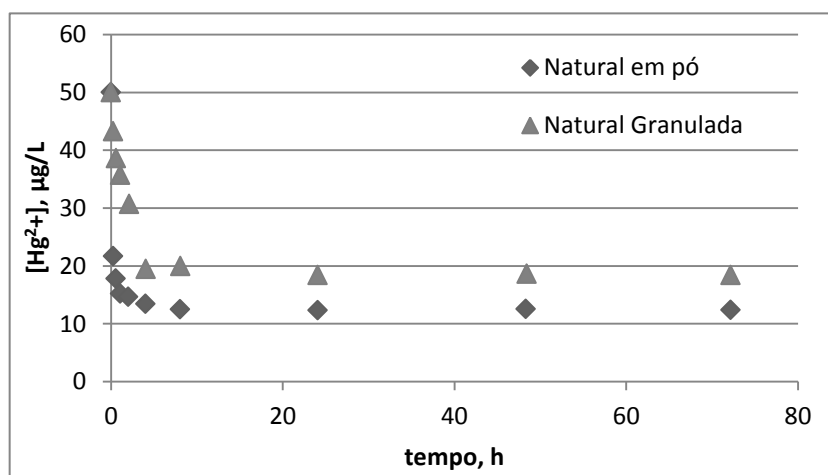


Figura 25 - Comparação dos perfis de concentração de mercúrio em solução ($\mu\text{g/L}$) ao longo do tempo para duas granulometrias da cortiça natural.

Os resultados obtidos permitem constatar que no equilíbrio, a fração de cortiça mais fina (<0,2 mm) consegue remover maiores quantidades de mercúrio, e de todos os tipos de cortiça, a cortiça proveniente das rolhas é a que apresenta valores mais próximos para as duas granulometrias, como se pode constatar através das Figuras 23, 24 e 25.

3.2.3. Efeito da massa de cortiça na remoção de mercúrio

A massa de bioissorvente utilizado é um parâmetro importante para obter uma remoção de mercúrio quantitativa, uma vez que esta geralmente influencia o tempo de contacto necessário para alcançar o equilíbrio e a capacidade de bioissorção.

Apesar de nas secções anteriores se ter verificado que a concentração de mercúrio na fase líquida diminui com o tempo para qualquer uma das massas já estudadas e para qualquer uma das cortiças testadas, foi considerado necessário verificar qual é a massa de sorvente capaz de obter a concentração de mercúrio em solução mais baixa e num espaço de tempo razoável.

Para este estudo optou-se por utilizar apenas a fração mais fina (< 0,2 mm) da cortiça proveniente das rolhas. Esta escolha teve por base o facto de não haverem diferenças relevantes entre os dois tipos de cortiça que apresentaram melhores resultados nas secções anteriores, a natural e a proveniente das rolhas, e uma vez que a cortiça natural é uma matéria-prima e que a cortiça proveniente das rolhas pode ser considerado um resíduo, a nossa escolha foi feita de forma a valorizar um resíduo com valor económico mais baixo e a não desperdiçar um produto que poderá ser utilizado para fins mais nobres.

Para estes ensaios a concentração inicial de mercúrio utilizada foi de $C_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$ e a gama de massas testada variou entre 35 e 500 mg.

A percentagem de remoção de metal obtida para cada uma das massas estudadas é apresentada na Figura 26. Não foi observado um aumento da percentagem de remoção com o aumento da massa de sorvente e a percentagem de remoção ora diminuiu ora aumentou com a variação da massa. Em termos de concentração de mercúrio em solução, verifica-se que à exceção de dois valores ligeiramente mais baixos (14,6 e 12,3 $\mu\text{g/L}$) os restantes variaram entre 19,0 e 19,9 $\mu\text{g/L}$ (Tabela 14). Estes resultados sugerem que a cortiça tem capacidade para remover mercúrio da fase líquida até uma determinada concentração, a

partir da qual deixa de ter capacidade de remoção apesar de não ocorrer a saturação dos “locais” ativos para a biossorção.

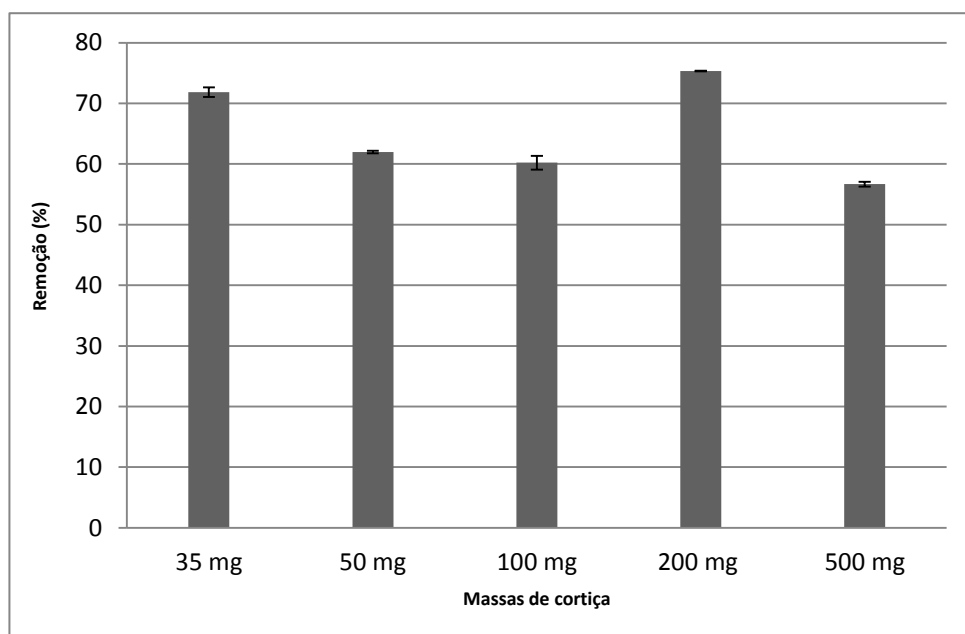


Figura 26 - Percentagens de remoção de mercúrio com a cortiça proveniente das rolhas para diferentes massas de material (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35-500 mg de cortiça).

Estes resultados levam-nos a concluir que, qualquer que seja a massa de sorvente utilizada a remoção de metal será semelhante, ou seja, a remoção de mercúrio da solução usando cortiça não depende da quantidade de material que se utiliza.

Tabela 14 – Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu\text{g}/\text{L}$) e tempo para se atingir o equilíbrio para as diferentes massas de cortiça de rolhas (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 35-500 mg de cortiça).

Massa (mg)	Parâmetros experimentais		
	Remoção Hg^{2+} (%)	C_e ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Tempo (h)
35	71,9	14,6	167,7
50	62,0	19,2	144,0
100	60,2	19,9	144,0
200	75,3	12,3	234,0
500	56,7	19,0	52,0

Para verificar se a cortiça apresentava o mesmo comportamento para concentrações iniciais de mercúrio mais elevadas, compararam-se os resultados obtidos nos ensaios em que se utilizou uma concentração inicial em Hg^{2+} de $500 \mu\text{g/L}$, utilizando 50 e 500 mg de cortiça, razão M/C_0 de 0,1 e 1, respetivamente.

O perfil das concentrações normalizadas (C/C_0) ao longo do tempo obtido utilizando 50 e 500 mg de cortiça e uma concentração inicial de mercúrio de $500 \mu\text{g/L}$ apresenta-se na Figura 27. À semelhança das experiências anteriores, observa-se uma eficiência na remoção de mercúrio idêntica para as duas massas de cortiça testadas (Tabela 15).

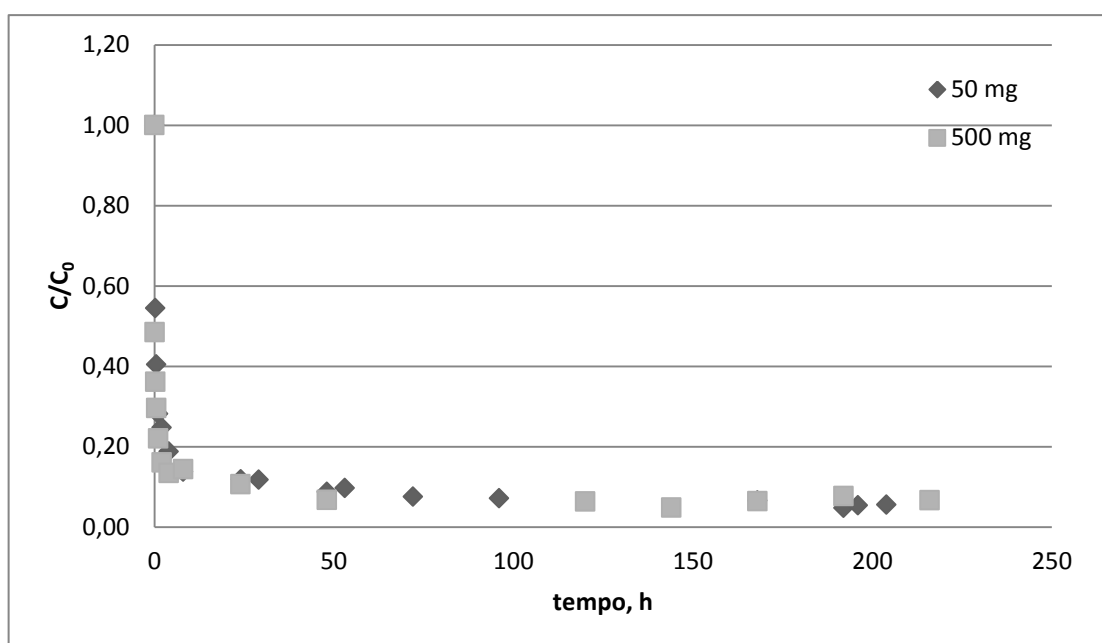


Figura 27 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça).

Os resultados obtidos nestes ensaios permitem verificar que a remoção de mercúrio ao longo do tempo é semelhante para ambas as massas de cortiça e que a utilização de dez vezes mais sorvente não trouxe nenhuma mais-valia ao processo de remoção do metal. Ambas as massas de cortiça permitiram remover cerca de 94% da concentração inicial e a concentração residual de mercúrio em solução foi de $27,0$ e $30,0 \mu\text{g/L}$, respetivamente, para 50 e 500 mg de cortiça.

Tabela 15 - Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu\text{g/L}$) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para duas massas de cortiça de rolhas (condições experimentais: $500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça) e o respetivo desvio padrão.

Parâmetros experimentais				
Massa (mg)	Remoção Hg^{2+} (%)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)	Tempo (h)
50	$94,5 \pm 1,5$	$27,0 \pm 0,3$	$18,4 \pm 0,2$	204
500	$93,4 \pm 1,4$	$30,0 \pm 0,2$	$1,68 \pm 0,02$	216

No processo de remoção de mercúrio da solução, o equilíbrio foi atingido em menos de 48 horas e ambos os modelos de pseudo primeira (R_1) e de pseudo segunda ordem (R_2) descrevem satisfatoriamente os resultados experimentais ($R_1^2 = 0,948$ (50 mg); $R_1^2 = 0,877$ (500 mg) e $R_2^2 = 0,989$ (50 mg); $R_2^2 = 0,951$ (500 mg)) (Figura 28 e Tabela 16). Para ambas as experiências verificou-se que, tanto o modelo de pseudo primeira como o modelo de pseudo segunda ordem conseguem estimar com rigor (erro relativo $< 3\%$) a quantidade de mercúrio no equilíbrio (q_e).

Com estes dois ensaios constata-se que mesmo para concentrações iniciais superiores a $50 \mu\text{g/L}$, a quantidade de biossorvente utilizada não influencia a percentagem de metal removido, nem a concentração de equilíbrio alcançada, apesar da concentração residual de mercúrio em solução ser mais elevada do que a obtida com uma concentração inicial de mercúrio menor. Nestes ensaios não se obteve uma concentração residual de mercúrio em solução inferior aos limites legais para águas potáveis ($< 1,0 \mu\text{g/L}$), mas foi possível obter concentrações inferiores ao valor máximo admissível pela legislação Portuguesa para descargas de efluentes pelas indústrias em cursos de águas que é de $50 \mu\text{g/L}$.

Mais uma vez se verifica que a remoção do metal não é dependente da massa de cortiça utilizada, uma vez que os resultados obtidos são idênticos para ambas as massas testadas.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça).

Massa de Cortiça (mg)	q_e (mg/g) experimental	Cinética de 1ª ordem			Cinética de 2ª ordem		
		q_e (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R_1^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.h)	R_2^2
50	$18,4 \pm 0,2$	$17,4 \pm 0,3$	$2,19 \pm 0,27$	0,948	$17,8 \pm 0,16$	$0,20 \pm 0,02$	0,989
500	$1,68 \pm 0,02$	$1,54 \pm 0,05$	$16,2 \pm 5,1$	0,877	$1,61 \pm 0,04$	$10,7 \pm 2,70$	0,951

Índices: 1 – referente ao modelo de 1ª ordem; 2 – referente ao modelo de 2ª ordem.

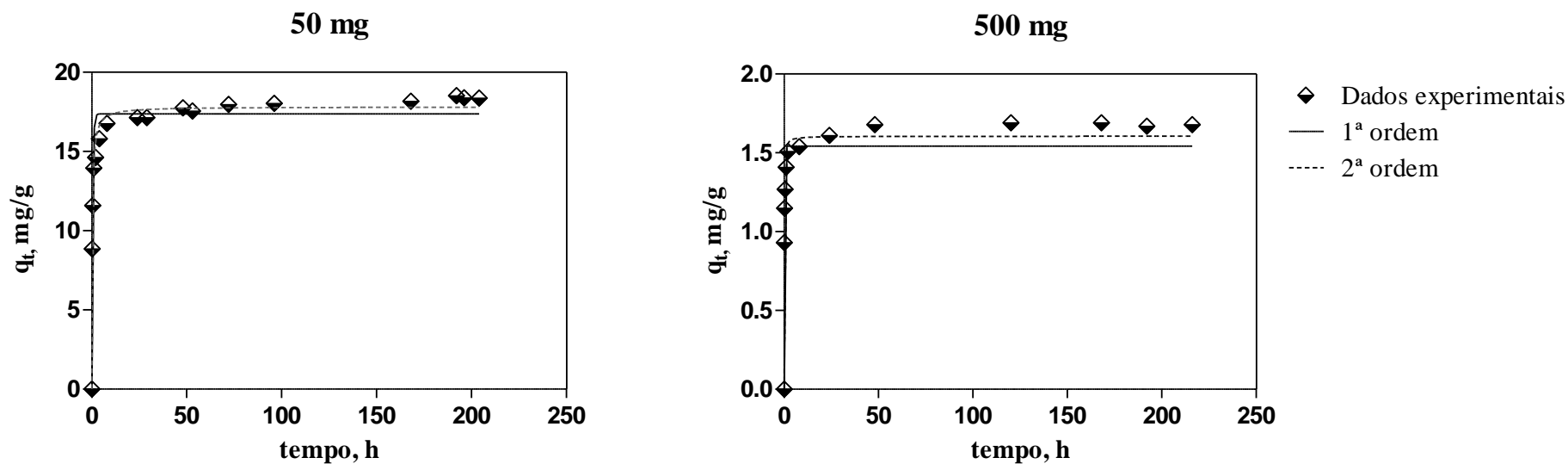


Figura 28 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para diferentes massas de cortiça (condições experimentais: 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 e 500 mg de cortiça).

3.2.4. Efeito da concentração inicial de mercúrio na remoção do metal de solução

A concentração inicial de mercúrio é um parâmetro importante na remoção quantitativa de mercúrio, uma vez que para baixas concentrações o metal pode ser preferencialmente sorvido aos “locais” específicos, enquanto aumentando a concentração de metal os “locais” específicos podem ficar rapidamente saturados, podendo ocorrer posteriormente a sorção do metal a outros “locais” menos específicos. A concentração inicial de mercúrio pode também influenciar o tempo de contacto necessário para alcançar o equilíbrio e a capacidade de bio-sorção (Reddad *et al.*, 2002).

Para as concentrações iniciais de mercúrio utilizadas nos ensaios descritos nas secções anteriores, a concentração de mercúrio na fase líquida diminuiu com o tempo, e a concentração inicial do metal parece influenciar o tempo de contacto necessário para alcançar o equilíbrio, tal como foi sugerido por Reddad e colaboradores no seu trabalho de adsorção com Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em polpa de beterraba (Reddad *et al.*, 2002).

Na gama de concentrações estudadas, é perceptível um aumento relevante na quantidade de mercúrio que é removido pela cortiça com o aumento da concentração inicial do metal (Figura 29). Este facto deve-se em parte à maior força diretriz dos processos de transferência de massa, o que provoca uma maior bio-sorção do mercúrio. A quantidade de mercúrio bio-sorvido no equilíbrio por grama de cortiça (q_e , mg/g) variou de 1,3 para 18,4 mg/g (Tabela 17), com o aumento da concentração inicial de 50 para 500 $\mu\text{g/L}$, enquanto a percentagem de remoção aumentou de 62,0% para 94,5% (Tabela 17).

Alguns autores (Tuzun *et al.*, 2005, Yavuz *et al.*, 2006), relataram para outros metais e outros sorventes que a concentração de metal no sorvente aumenta quando se aumenta a concentração inicial do metal até que se atinge um patamar, o que é uma indicação da saturação do sorvente. Neste caso, e dado o reduzido número de ensaios realizados para avaliar o efeito da concentração inicial, não foi possível verificar se todos os possíveis locais de sorção da cortiça estariam saturados.

Os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais de modo a avaliar as diferenças nas constantes cinéticas.

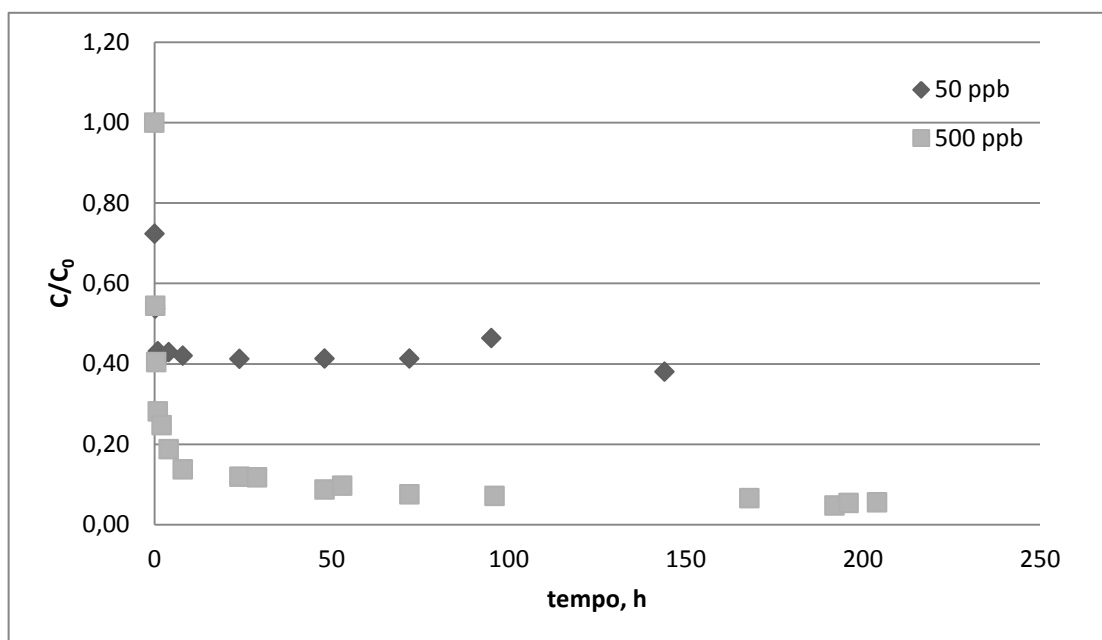


Figura 29 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: 50 e 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).

Tabela 17 – Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu\text{g/L}$) e tempo para se atingir o equilíbrio para duas diferentes concentrações iniciais de metal (condições experimentais: 50 e 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça) e o respetivo desvio padrão.

Concentração inicial ($\mu\text{g/L}$)	Parâmetros experimentais			
	Remoção Hg^{2+} (%)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)	Tempo (h)
50	$62,0 \pm 0,8$	$19,2 \pm 0,8$	$1,3 \pm 0,01$	144
500	$94,5 \pm 1,5$	$27,0 \pm 1,0$	$18,4 \pm 0,2$	204

Como é possível verificar na Figura 30, ambos os modelos se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais. De acordo com as constantes cinéticas obtidas, a remoção de mercúrio pela cortiça foi consideravelmente mais rápida para a concentração inicial de 50 $\mu\text{g/L}$ do que para a de 500 $\mu\text{g/L}$ (Tabela 18).

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem (\pm erro padrão), percentagens de remoção de mercúrio e q_e experimental para comparação com os ajustados ao modelo (condições experimentais: 50 e 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).

Concentração inicial ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g) experimental	Cinética de 1ª ordem			Cinética de 2ª ordem		
		q_e (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R_1^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.h)	R_2^2
50	$1,25 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,03$	$5,79 \pm 1,54$	0,937	$1,06 \pm 0,02$	$8,49 \pm 2,44$	0,970
500	$18,4 \pm 0,2$	$17,4 \pm 0,3$	$2,19 \pm 0,27$	0,948	$17,8 \pm 0,2$	$0,20 \pm 0,02$	0,989

Índices: 1 – referente ao modelo de 1ª ordem; 2 – referente ao modelo de 2ª ordem.

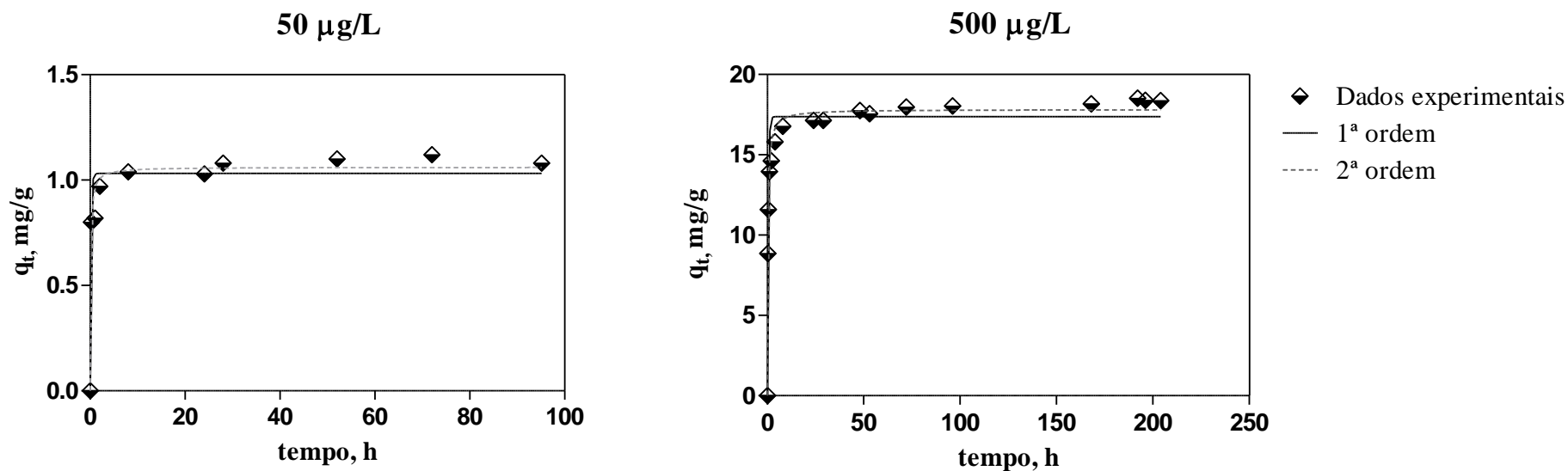


Figura 30 – Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelação cinética dos resultados experimentais para diferentes concentrações iniciais (condições experimentais: 50 e 500 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).

3.2.5. Efeito da presença de cádmio em solução na remoção de mercúrio

Como os efluentes industriais e as águas residuais não contêm só um único poluente é, portanto, necessário estudar a eficiência dos bio sorventes na presença de vários poluentes que possam competir na dinâmica do processo de bio sorção.

Neste trabalho utilizou-se outro metal, o cádmio, também considerado pela União Europeia como um poluente prioritário (Diretiva 2008/105/CE). Como se pretendeu simular um efluente industrial, as concentrações iniciais de metal escolhidas para esta experiência foram as atuais concentrações máximas permitidas por lei para descargas deste tipo de águas (50 e 200 µg/L, respetivamente, para o mercúrio e para o cádmio) e com base nos resultados obtidos nas experiências anteriores utilizou-se 50 mg da cortiça proveniente das rolhas usadas.

A Figura 31 apresenta o perfil das concentrações normalizadas de mercúrio e de cádmio ao longo do tempo em que decorreu a experiência. Os resultados obtidos permitem verificar que, apesar de se tratar de um sistema binário (dois metais), ocorreu uma diminuição na concentração de mercúrio e de cádmio em solução ao longo do tempo. Como é possível observar na Figura 31 os valores da concentração de metal em solução apresentam flutuações no tempo para ambos os metais.

A percentagem de remoção de mercúrio registada foi de *ca.* 64 % e a quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça no equilíbrio foi 1,0 mg/g (Tabela 19). Se compararmos estes valores, com os valores obtidos para a experiência em que apenas se utilizou mercúrio e realizada nas mesmas condições experimentais (62% e 1,25 mg/g, Tabela 17), verifica-se que os valores são da mesma ordem de grandeza e que não existem diferenças relevantes entre eles. Para o cádmio, a percentagem de remoção foi de *ca.* 66% e a quantidade de cádmio por grama de cortiça no equilíbrio foi 4,4 mg/g (Tabela 19). Estes resultados permitem constatar que a remoção de mercúrio não foi afetada pela presença do cádmio e que nas atuais condições experimentais a cortiça tem capacidade para remover simultaneamente os dois metais da solução. Estes resultados permitem-nos ainda admitir que poderão existir locais específicos para o mercúrio e locais específicos para o cádmio, ou que a cortiça poderá ter maior afinidade pelo mercúrio ocorrendo

permuta iônica entre o cádmio previamente sorvido e os íons de mercúrio livres em solução.

Relativamente ao tempo necessário para se atingir o equilíbrio, registaram-se algumas diferenças entre o sistema simples e o sistema binário, devido à flutuação nos valores da concentração de mercúrio na solução.

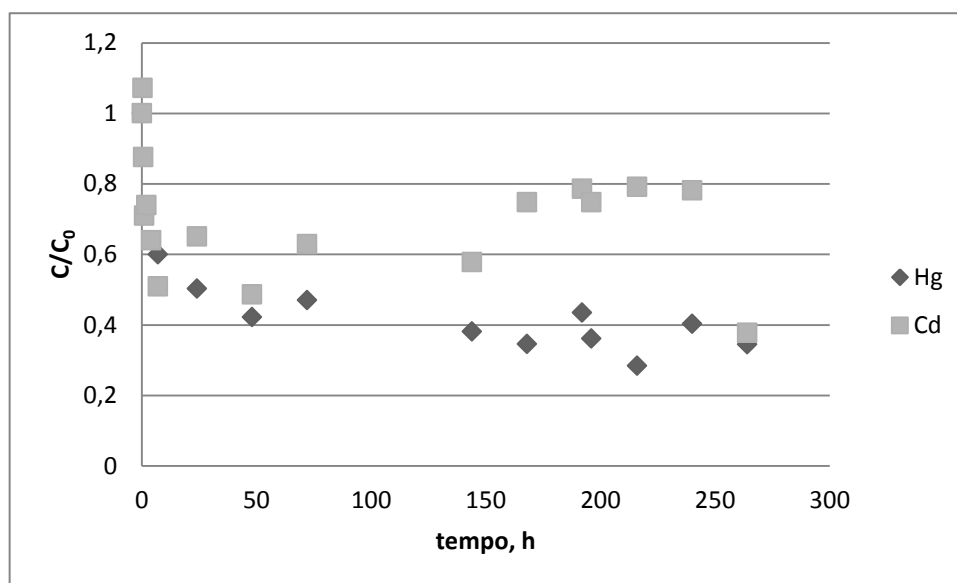


Figura 31 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio e cádmio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$, 200 $\mu\text{g Cd}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).

Tabela 19 - Percentagem de remoção de Hg^{2+} e de Cd^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu\text{g/L}$), quantidade de metal por grama de cortiça (q_e , mg/g) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para os dois metais (condições experimentais: 50 $\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$, 200 $\mu\text{g Cd}^{2+}/\text{L}$ e 50 mg de cortiça).

Parâmetros experimentais				
Metal	Remoção Hg^{2+} (%)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)	Tempo (h)
Hg	64,4	13,9	1,0	264
Cd	66,5	55,9	4,4	264

Os resultados obtidos neste ensaio permitem verificar que a cortiça consegue, nas atuais condições experimentais, reduzir consideravelmente os níveis de cádmio e de mercúrio em soluções aquosas, obtendo-se resultados razoáveis para a remoção dos dois metais.

Para avaliar a eficiência da cortiça na remoção de mercúrio e cádmio de soluções, em que o teor nos metais é mais elevado, realizou-se outro ensaio em que as concentrações iniciais de metal escolhidas corresponderam a dez vezes as atuais concentrações máximas permitidas por lei para descargas deste tipo de águas, ou seja, 500 e 2000 µg/L, respetivamente, para o mercúrio e para o cádmio, mantendo-se a massa de cortiça utilizada em 50 mg.

A Figura 32 apresenta as concentrações normalizadas de mercúrio e de cádmio em solução com o decorrer da experiência. Como é possível verificar na Figura 32, para as condições experimentais testadas, ocorreu uma diminuição relevante na concentração de mercúrio em solução ao longo do tempo, enquanto para o cádmio se verificou que a concentração em solução se mantinha praticamente constante.

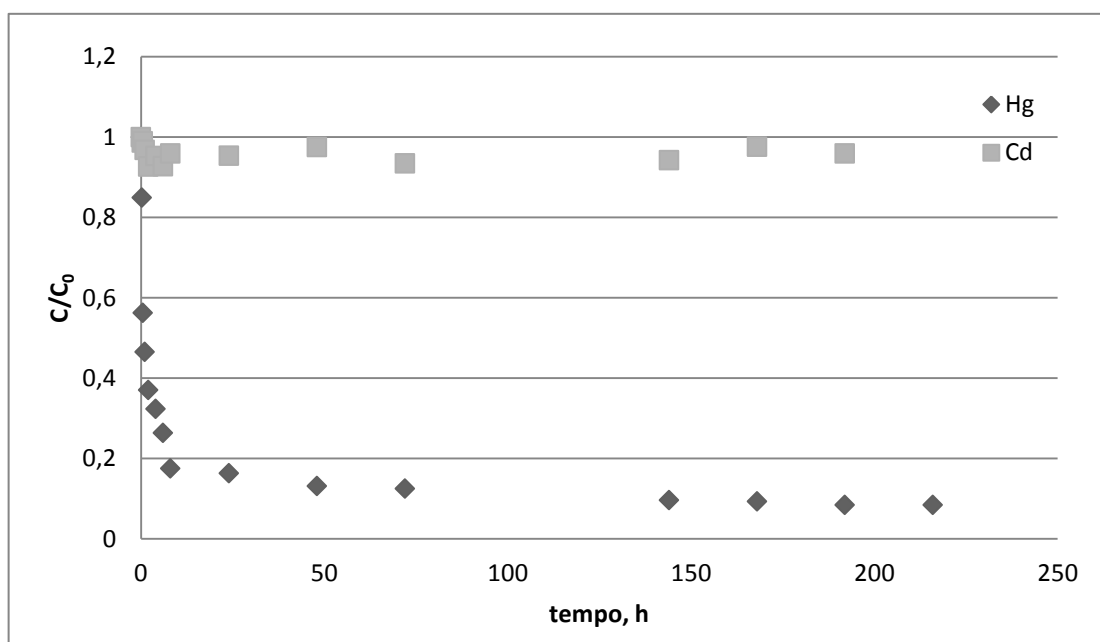


Figura 32 - Concentrações normalizadas (C/C_0) de mercúrio e cádmio em solução ao longo do tempo (condições experimentais: 500 µg Hg^{2+}/L , 2000 µg Cd^{2+}/L e 50 mg de cortiça).

A percentagem de remoção de mercúrio registada foi de 91,6 % e a quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça, no equilíbrio, foi de 15,8 mg/g (Tabela 20). Ao compararmos estes valores, com os valores obtidos nas mesmas condições experimentais mas na ausência de cádmio (Tabela 17), verificamos que à semelhança do que aconteceu para as concentrações iniciais de metal mais baixas, não existem diferenças relevantes na

percentagem de remoção (94,5% vs. 91,6%) e na quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça (18,4 mg/g vs. 15,8 mg/g), apesar do ião cádmio estar presente em solução em muito maior quantidade do que o ião mercúrio. Estes resultados corroboram a hipótese de existirem “locais” específicos para o mercúrio e “locais” específicos para o cádmio. No caso do cádmio, a percentagem de remoção foi apenas de 6,6% (Tabela 20) e a quantidade de cádmio bioissorvida no equilíbrio (5,2 mg/g) é consideravelmente inferior à de mercúrio (Tabela 20). No entanto, o valor de q_e para o cádmio é praticamente o mesmo para as duas concentrações iniciais de cádmio estudadas (4,4 mg/g vs. 5,2 mg/g), o que permite inferir que o cádmio tem preferência por um determinado tipo de “locais” e que muito possivelmente esses “locais” encontram-se quase saturados, *i.e.* a capacidade máxima que a cortiça proveniente das rolhas usadas tem para remover cádmio de soluções deve ter sido alcançada e é de *ca.* 5 mg/g.

Tabela 20 - Percentagem de remoção de Hg^{2+} e de Cd^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu g/L$), quantidade de metal por grama de cortiça (q_e , mg/g) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para os dois metais (condições experimentais: 500 $\mu g Hg^{2+}/L$, 2000 $\mu g Cd^{2+}/L$ e 50 mg de cortiça).

Metal	Parâmetros experimentais			
	Remoção Hg^{2+} (%)	C_e ($\mu g/L$)	q_e (mg/g)	Tempo (h)
Hg	91,6	36,2	15,8	216
Cd	6,56	1858	5,22	192

Estes resultados permitem concluir que a cortiça tem uma capacidade muito maior para remover mercúrio do que para remover cádmio das soluções. Relativamente ao tempo necessário para atingir o equilíbrio, no ensaio com concentrações mais elevadas de ambos os metais não se registaram grandes diferenças entre o sistema simples e o sistema binário, ao contrário do que se verificou para as concentrações mais baixas.

Os resultados obtidos neste estudo permitem verificar que para sistemas contaminados com concentrações iniciais de mercúrio de 50 e 500 $\mu g/L$, a utilização da cortiça permite reduzir consideravelmente os seus níveis em solução. Apesar da diminuição relevante da concentração de mercúrio em solução, não foi possível alcançar valores de concentração residual de mercúrio inferior aos limites legais para águas potáveis

(< 1,0 µg/L), mas obtiveram-se concentrações inferiores aos limites legais para as descargas de efluentes (50 µg/L).

3.2.6. Remoção de mercúrio de águas naturais fortificadas com o metal

Para além dos efluentes industriais e das águas residuais não conterem apenas um único poluente também não têm uma matriz tão simples como a da água Milli-Q, sendo por isso necessário estudar a eficiência da cortiça em matrizes complexas, como a de águas naturais.

Neste estudo foram utilizadas água do mar e água do rio, fortificadas com 50 µg/L de Hg^{2+} , ou seja a atual concentração máxima permitida por lei para descargas de águas residuais e 500 mg de cortiça obtida a partir de rolhas usadas. Os resultados obtidos para as águas naturais estão apresentados nas Figuras 33 e 34 e na Tabela 21.

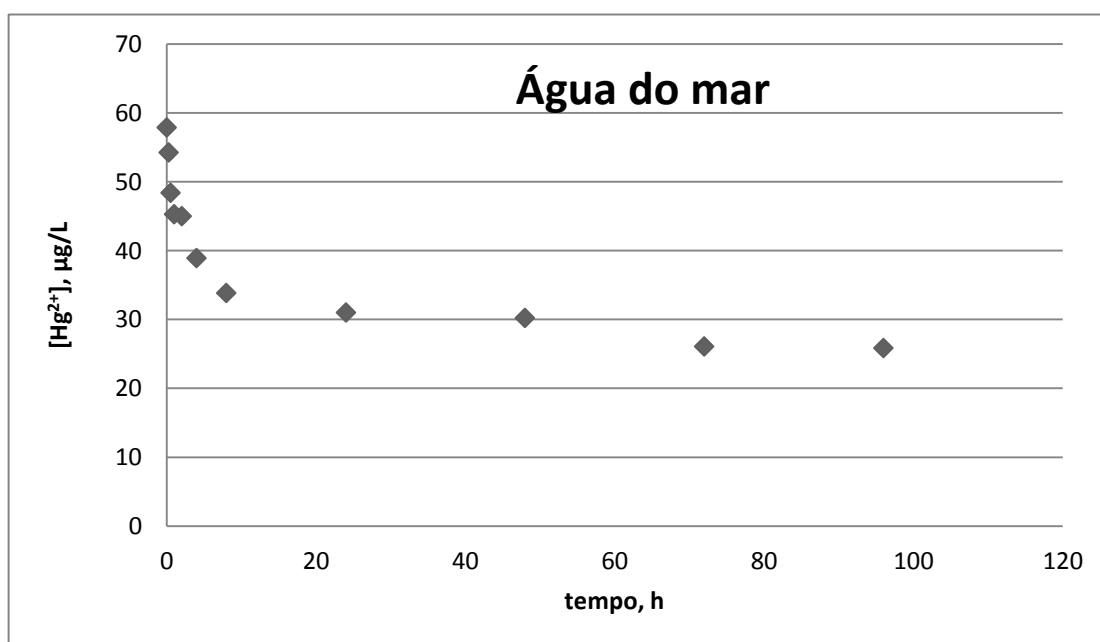


Figura 33 - Concentração de mercúrio (µg/L) em água do mar ao longo do tempo (condições experimentais: 50 µg Hg^{2+} /L e 500 mg de cortiça).

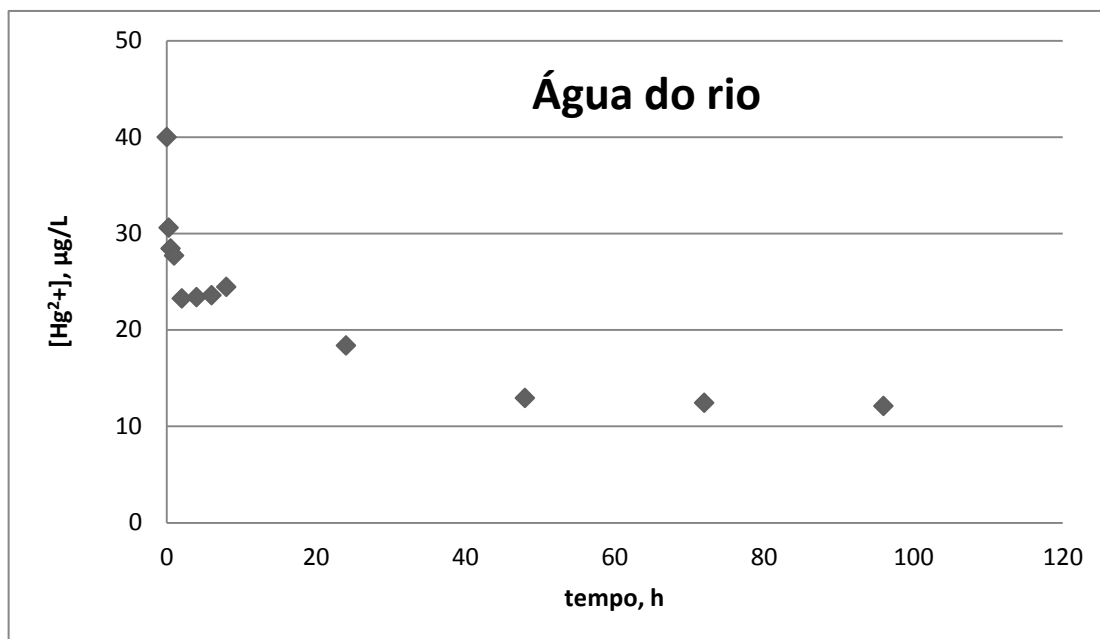


Figura 34 - Concentração de mercúrio ($\mu\text{g/L}$) em água do rio ao longo do tempo (condições experimentais: $50 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 500 mg de cortiça).

Como é possível verificar nas Figuras 33 e 34, a concentração de mercúrio na água do mar e na água do rio diminuiu ao longo do tempo com a utilização de 500 mg de cortiça. Estes resultados mostram que este bioissorvente mantém a sua capacidade para remover mercúrio, mesmo em matrizes mais complexas como o são a água do mar e a água do rio. Os resultados confirmam que parâmetros como a força iônica e a presença de íons como os íons sódio (Na^+), cloreto (Cl^-) e magnésio (Mg^{2+}) e a matéria orgânica não interferem de modo relevante na remoção de mercúrio pela cortiça.

Tabela 21 – Percentagem de remoção de Hg^{2+} , concentração de equilíbrio (C_e , $\mu\text{g/L}$), quantidade de mercúrio por grama de cortiça (q_e , mg/g) e tempo (h) para se atingir o equilíbrio para os três tipos de águas estudadas (condições experimentais: $50 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$ e 500 mg de cortiça).

Água natural	Parâmetros experimentais			
	Remoção Hg^{2+} (%)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e (mg/g)	Tempo (h)
Milli-Q	$56,7 \pm 2,2$	$19,0 \pm 0,1$	$0,11 \pm 0,03$	52
Mar	$55,3 \pm 2,7$	$25,9 \pm 0,7$	$0,13 \pm 0,01$	96
Rio	$69,7 \pm 1,4$	$12,1 \pm 0,43$	$0,12 \pm 0,00$	96

De salientar ainda que a quantidade de mercúrio bioissorvido por grama de cortiça no equilíbrio (q_e) foi semelhante (*ca.* $0,12 \pm 0,01$) para os ensaios de remoção feitos em água ultrapura (Milli-Q), em água do mar, ou em água do rio.

Dada a dificuldade de comparar os resultados obtidos para a cortiça com dados já existentes na literatura com outros bioissorventes, uma vez que as condições experimentais são muito diferentes, não é apresentada uma comparação exaustiva com os bioissorventes apresentados na Tabela 3. No entanto, os dados obtidos neste trabalho permitem constatar que a cortiça apresenta capacidades de sorção na mesma ordem de grandeza ou até mesmo superior que alguns bioissorventes (casca de eucalipto, miolo de coco e resíduos industriais).

Capítulo 4.

Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros

4.1. Conclusões

Este trabalho permitiu avaliar a capacidade de diferentes tipos de cortiça para remover mercúrio de soluções aquosas. Ao longo do estudo foi avaliada a influência de parâmetros como a granulometria e a massa de cortiça, a concentração inicial de mercúrio e a presença de cádmio.

Os diferentes tipos de cortiça estudados no âmbito deste trabalho (cortiça natural, cortiça obtida de rolhas usadas e cortiça funcionalizada com grupos carboximetil) apresentaram capacidade para remover mercúrio de soluções aquosas. Verificou-se que de um modo geral, os diferentes tipos de cortiça apresentam capacidades de remoção semelhantes e a maior diferença foi observada para o tempo que cada um demora a atingir o equilíbrio. De um modo geral, o processo de remoção foi mais rápido quando se utilizou a cortiça natural como bioissorvente e foi mais lento quando se utilizou a cortiça funcionalizada.

Para os três tipos de cortiça, foram estudadas duas granulometrias e apesar das diferenças entre os resultados obtidos não serem muito grandes, pode concluir-se que a remoção é mais efetiva quando se usa a fração mais fina, qualquer que seja o tipo de cortiça utilizada.

As capacidades de bioissorção variaram entre 1,7 e 18,9 mg/g para a cortiça natural, 1,1 e 15,7 mg/g para a cortiça funcionalizada e 1,3 e 18,4 mg/g para a cortiça obtida a partir das rolhas.

Este estudo permitiu concluir que das várias amostras de cortiça estudadas, a fração < 0,2 mm da cortiça proveniente das rolhas foi a que mostrou ter maior potencial para ser utilizada como bioissorvente, pois para além de ter maior capacidade de remoção, tem baixo custo e permite a valorização do produto.

Estudos realizados com esta amostra demonstraram que a percentagem de remoção de mercúrio pela cortiça é independente da massa, aumenta com o aumento da concentração inicial de metal e não é afetada pela presença de cádmio na solução. Concluiu-se também que a cortiça proveniente das rolhas é igualmente eficiente quer em soluções sintéticas em que a matriz da solução é água ultra pura, quer em águas naturais onde a matriz é mais complexa.

A utilização da cortiça como bioissorvente, permitiu remover 94,5% do mercúrio presente numa solução, de concentração inicial 500 µg/L, com utilização de apenas 50 mg de cortiça e obter uma concentração residual de 27 µg/L. Os resultados obtidos neste trabalho permitem afirmar que a cortiça tem grande capacidade de bioissorção para o mercúrio. No entanto, dado que os limites legais são cada vez mais restritivos, a aplicação da cortiça nas condições experimentais testadas, não permitiu ainda alcançar as metas impostas pela Diretiva Quadro Água para a qualidade ambiental das águas superficiais. Apesar disso, deve-se salientar que, se no futuro tais metas não se conseguirem alcançar, o baixo custo, a abundância e a eficiência da cortiça, poderão ser explorados para reduzir consideravelmente as concentrações de mercúrio, numa fase inicial do tratamento de águas contaminadas com este metal.

4.2. Perspetivas para trabalhos futuros

Para trabalho futuro teria interesse a realização de um estudo sobre a influência na remoção de mercúrio de outros fatores como o pH, a temperatura e presença de outros iões em solução que possam competir com o mercúrio.

Para poder determinar a aplicabilidade deste bioissorvente, seria necessário estudar em laboratório a sua aplicação em efluentes reais.

Por último, podemos ter em conta a opinião do investigador Bohumil Volesky, 2007, num dos seus trabalhos de revisão intitulado “Biosorption and me”, onde partilha a sua visão sobre o processo de bioissorção e na qual começa por dizer que atualmente a ‘bioissorção de metais’ é apenas a ‘ponta do iceberg’ e que no futuro esta deve focar-se na sua utilização para purificação e remoção de proteínas de alto valor, esteroides e drogas, os quais custam milhares de dólares por grama (Volesky, 2007). Assim, como sugestão para trabalho futuro, relativamente à utilização da cortiça como bioissorvente em soluções aquosas, seria importante avaliar o seu potencial uso na remoção e purificação destes compostos de alto valor comercial.

Capítulo 5.

Referências bibliográficas

- AHLUWALIA, S. S. & GOYAL, D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
- AKSU, Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- AMORIM, G. 2007. A cortiça [Online]. Softway. Available: http://www.amorim.com/cor_glob_cortica.php [Accessed Dezembro 2010].
- ANIRUDHAN, T. S., DIVYA, L. & RAMACHANDRAN, M. 2008. Mercury(II) removal from aqueous solutions and wastewaters using a novel cation exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 620-627.
- APCOR. 2010. Associação Portuguesa de Cortiça [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/> [Accessed Dezembro 2010].
- APIRATIKUL, R. & PAVASANT, P. 2008. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 99, 2766-2777.
- ATSDR. 2009. 2007 CERCLA Priority List of Hazardous Substances [Online]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Available: <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/clist-supportdoc.html> [Accessed Janeiro 2011].
- BABEL, S. & KURNIAWAN, T. A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243.
- BERNARDO, G.-R. R., RENE, R.-M. J. & MA. CATALINA, A.-D. L. T. 2009. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 845-854.
- BHATNAGAR, A., VILAR, V. J. P., BOTELHO, C. M. S. & BOAVENTURA, R. A. R. 2010. Coconut-based biosorbents for water treatment -- A review of the recent literature. *Advances in Colloid and Interface Science*, 160, 1-15.
- CAI, Y. 2003. Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements: Overview. In: BRAIDS, Y. C. A. O. C. (ed.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. American Chemical Society.
- CARRO, L., ANAGNOSTOPOULOS, V., LODEIRO, P., BARRIADA, J. L., HERRERO, R. & SASTRE DE VICENTE, M. E. 2010. A dynamic proof of mercury elimination from solution through a combined sorption-reduction process. *Bioresource Technology*, 101, 8969-8974.
- CHANG, L. W., FURST, A. & FAN, A. M. 1999. *Metals, toxicity*, New York, John Wiley & Sons, Inc.
- CHIRON, N., GUILLET, R. & DEYDIER, E. 2003. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research*, 37, 3079-3086.
- CHOI, J. H., KIM, S. D., NOH, S. H., OH, S. J. & KIM, W. J. 2006. Adsorption behaviors of nano-sized ETS-10 and Al-substituted-ETAS-10 in removing heavy metal ions, Pb²⁺ and Cd²⁺. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 163-169.
- CHOJNACKA, K. 2010. Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36, 299-307.
- CHUBAR, N., CARVALHO, J. R. & CORREIA, M. J. N. 2003. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230, 57-65.

- CHUBAR, N., CARVALHO, J. R. & CORREIA, M. J. N. 2004. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238, 51-58.
- CORDEIRO, N., BELGACEM, M. N., GANDINI, A. & NETO, C. P. 1999. Urethanes and polyurethanes from suberin 2: synthesis and characterization. *Industrial Crops and Products*, 10, 1-10.
- CORDEIRO, N., BELGACEM, M. N., SILVESTRE, A. J. D., NETO, C. P. & GANDINI, A. 1998. Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules*, 22, 71-80.
- COSSA, D., LAURIER, F. J. G. & FICHT, A. 2003. Mercury Contamination in the Seine Estuary, France: An Overview. In: BRAIDS, Y. C. A. O. C. (ed.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. American Chemical Society.
- DAS, N. 2010. Recovery of precious metals through biosorption -- A review. *Hydrometallurgy*, 103, 180-189.
- DEMIRBAS, A. 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220-229.
- DI NATALE, F., LANCIA, A., MOLINO, A., DI NATALE, M., KARATZA, D. & MUSMARRA, D. 2006. Capture of mercury ions by natural and industrial materials. *Journal of Hazardous Materials*, 132, 220-225.
- DOMINGUES, V. M. F. 2005. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. Doutor, Universidade do Porto.
- EPA. 2006. EPA's Roadmap for Mercury. *Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms* [Online]. Available: <http://www.epa.gov/mercury/roadmap/htm> [Accessed Dezembro 2010].
- EUR-LEX. 2011. *Acesso ao Direito da União Europeia* [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/pt/index.htm> [Accessed Janeiro 2011].
- FARAJZADEH, M. A. & MONJI, A. B. 2004. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation and Purification Technology*, 38, 197-207.
- FAROOQ, U., KOZINSKI, J. A., KHAN, M. A. & ATHAR, M. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.
- FENG, Q., LIN, Q., GONG, F., SUGITA, S. & SHOYA, M. 2004. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 1-8.
- FERNANDES, E. M., CORRELO, V. M., CHAGAS, J. A. M., MANO, J. F. & REIS, R. L. 2010. Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 70, 2310-2318.
- FFUP. 2007. *Mercúrio* [Online]. Available: http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/g1_mercurio/index.html [Accessed Novembro 2010].
- FIOL, N., VILLAESCUSA, I., MARTINEZ, M., MIRALLES, N., POCH, J. & SERAROLS, J. 2003. Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 1, 135-139.
- FU, F. & WANG, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- GABALLAH, I. & KILBERTUS, G. 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241-286.

- GHODBANE, I. & HAMDAOUI, O. 2008. Removal of mercury(II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 301-309.
- GRIMM, A., ZANZI, R., BJÖRNBOM, E. & CUKIERMAN, A. L. 2008. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. *Bioresource Technology*, 99, 2559-2565.
- GUPTA, V. K., CARROTT, P. J. M., RIBEIRO CARROTT, M. M. L. & SUHAS 2009. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatmenta Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783-842.
- INAG. 2010. *Directiva Quadro da Água - Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território* [Online]. Instituto da Água. Available: <http://dqa.inag.pt/> [Accessed Janeiro 2011].
- KHRAISHEH, M. A. M., AL-DEGS, Y. S. & MCMINN, W. A. M. 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 99, 177-184.
- LI, Q., SUN, L., ZHANG, Y., QIAN, Y. & ZHAI, J. 2011. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II) and Cr(VI) by polyaniline/humic acid composite. *Desalination*, 266, 188-194.
- LIU, C. C., LI, Y. S., CHEN, Y. M., WANG, M. K., CHIOU, C. S., YANG, C. Y. & LIN, Y. A. 2011. Biosorption of chromium, copper and zinc on rice wine processing waste sludge in fixed bed. *Desalination*, 267, 20-24.
- LOPES, C. B. 2009. *Remoção de mercúrio (II) de soluções aquosas utilizando materiais microporosos*. Doutorado, Universidade de Aveiro.
- LOPES, C. B., OTERO, M., COIMBRA, J., PEREIRA, E., ROCHA, J., LIN, Z. & DUARTE, A. 2007. Removal of low concentration Hg²⁺ from natural waters by microporous and layered titanosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 325-332.
- LÓPEZ-MESAS, M., NAVARRETE, E. R., CARRILLO, F. & PALET, C. 2011. Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chemical Engineering Journal*, 174, 9-17.
- LU, D., CAO, Q., LI, X., CAO, X., LUO, F. & SHAO, W. 2009. Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95, 145-152.
- MACHADO, R., CARVALHO, J. R. & CORREIA, M. J. N. 2002. Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 1340-1348.
- MILLER, J. N. & MILLER, J. C. 2000. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Harlow, Ellis Horwood.
- MIRETZKY, P. & CIRELLI, A. F. 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-19.
- NURCHI, V. M., CRISPONI, G. & VILLAESCUSA, I. 2010. Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2181-2192.
- NURCHI, V. M. & VILLAESCUSA, I. 2008. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1178-1188.

- O'CONNELL, D. W., BIRKINSHAW, C. & O'DWYER, T. F. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 99, 6709-6724.
- PERIC, J., TRGO, M. & VUKOJEVIC MEDVIDOVIC, N. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite--a comparison of adsorption isotherms. *Water Research*, 38, 1893-1899.
- PETRUS, R. & WARCHOL, J. 2003. Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 137-146.
- PSAREVA, T. S., ZAKUTEVSKYY, O. I., CHUBAR, N. I., STRELKO, V. V., SHAPOSHNIKOVA, T. O., CARVALHO, J. R. & CORREIA, M. J. N. 2005. Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252, 231-236.
- RANGANATHAN, K. 2003. Adsorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons. *Carbon*, 41, 1087-1092.
- RAO, M. M., REDDY, D. H. K. K., VENKATESWARLU, P. & SESHIAH, K. 2009. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *Journal of Environmental Management*, 90, 634-643.
- REDDAD, Z., GERENTE, C., ANDRES, Y. & LE CLOIREC, P. 2002. Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Environmental Science & Technology*, 36, 2067-2073.
- ROCHA, S. M., GOODFELLOW, B. J., DELGADILLO, I., NETO, C. P. & GIL, A. M. 2001. Enzymatic isolation and structural characterisation of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L. *International Journal of Biological Macromolecules*, 28, 107-119.
- ROOD, B. E. & SANFORD, C. L. 1999. Mercury, determination in the environment. In: DITTRICK, R. A. M. A. D. K. (ed.) *Encyclopedia of Environmental Pollution and Cleanup*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- SAHA, B. & ORVIG, C. 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2959-2972.
- SCHIEWER, S. & IQBAL, M. 2010. The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 899-907.
- SHUN-XING, L., FENG-YING, Z., YANG, H. & JIAN-CONG, N. 2010. Thorough removal of inorganic and organic mercury from aqueous solutions by adsorption on *Lemna minor* powder. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof.
- SICILIANO, S. D., O'DRISCOLL, N. & LEAN, D. R. S. 2003. Dissolved Gaseous Mercury Profiles in Freshwaters. In: BRAIDS, Y. C. A. O. C. (ed.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. American Chemical Society.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M. & HOLLER, F. J. 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing.
- SUD, D., MAHAJAN, G. & KAUR, M. P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.

- TUZUN, I., BAYRAMOGLU, G., YALÇIN, E., BASARAN, G., ÇELIK, G. & ARICA, M. Y. 2005. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Journal of Environmental Management*, 77, 85-92.
- VILLAESCUSA, I., FIOL, N., CRISTIANI, F., FLORIS, C., LAI, S. & NURCHI, V. M. 2002. Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron*, 21, 1363-1367.
- VOLESKY, B. 2007. Biosorption and me. *Water Research*, 41, 4017-4029.
- WAN NGAH, W. S., TEONG, L. C. & HANAFIAH, M. A. K. M. 2011. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-1456.
- WANG, J. & CHEN, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.
- WHO 2000. Mercury. In: ORGANIZATION, W. H. (ed.) *Air Quality Guidelines*. second ed. Copenhagen.
- WINTER, M. 1993. *WebElements: the periodic table on the WWW* [Online]. The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK. Available: <http://www.webelements.com/mercury/> [Accessed Dezembro 2010].
- YAVUZ, H., DENIZLI, A., GÜNGÜNES, H., SAFARIKOVA, M. & SAFARIK, I. 2006. Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells. *Separation and Purification Technology*, 52, 253-260.
- ZHANG, F.-S., NRIAGU, J. O. & ITOH, H. 2005. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 39, 389-395.
- ZHANG, H., LINDBERG, S., GUSTIN, M. & XU, X. 2003. Toward a Better Understanding of Mercury Emissions from Soils. In: BRAIDS, Y. C. A. O. C. (ed.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. American Chemical Society.